

**FABIANO ROSA DA SILVA**

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO CATALISADORES  
À BASE DE BISMUTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, Sub-Área de Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Co-orientadora: Profa. Dra. Shirley Nakagaki

**CURITIBA**

2009

Aos meus Pais, Élida Maria Rosa da Silva e  
Messias Pereira da Silva

“Se eu vi mais longe, foi por estar em pé  
sobre ombros de gigantes.”

*Isaac Newton*

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>i</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE SIGLAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>x</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. Biodiesel .....	3
1.1.2. Biodiesel no Brasil .....	7
1.2. Produção de Biodiesel .....	12
1.2.1. Matérias-Primas .....	12
1.2.2. Tipo de Álcool Empregado como Agente Acilante.....	15
1.2.3. Processos de Produção .....	16
1.2.3.1. Transesterificação.....	16
1.2.3.2. Esterificação .....	18
1.2.3.3. Hidroesterificação.....	19
1.2.4. Catalisadores.....	21
1.2.4.1. Catálise Homogênea .....	21
1.2.4.2. Catálise Heterogênea .....	25
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
3.1. Material.....	35
3.2. Métodos .....	36
3.2.1. Obtenção dos Catalisadores.....	36
3.2.2. Caracterização dos Catalisadores .....	36
3.2.2.1. Difractometria de Raios X (DRX) .....	36
3.2.2.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IVTF).....	37
3.2.2.3. Análise Térmica Diferencial (ATD).....	37
3.2.3. Avaliação da Lixiviação dos Catalisadores .....	38
3.2.3.1. Avaliação da solubilidade do catalisador em metanol.....	38
3.2.3.2. Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) .....	39
3.2.3.3. Espectrometria de Emissão Atômica por Chama (Fotometria de Chama).....	40
3.2.4. Caracterização das Matérias-Primas.....	42
3.2.4.1. Determinação dos Parâmetros Físicos e Químicos para os Óleos de Soja e de Palma Refinados .....	42
3.2.4.2. Determinação da Composição em Ácidos Graxos da Mistura de Ácidos Graxos.....	42
3.2.5. Reações Catalíticas .....	43

3.2.5.1. Transesterificação do Óleo de Soja .....	43
3.2.5.2. Transesterificação do Óleo de Palma e Esterificação dos Ácidos Graxos .....	44
3.2.5.3. Planejamento Fatorial (PF) .....	46
3.2.5.4. Reuso do Catalisador .....	46
3.2.5.5. Cálculos de Rendimento e Conversão .....	46
3.2.6. Caracterização dos Ésteres Produzidos .....	48
3.2.6.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) .....	48
3.2.6.2. Teor de Acidez .....	48
3.2.6.3. Cromatografia a Líquido com Fase Reversa Quimicamente Ligada (CLAE-C18) .....	49
3.2.6.4. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG) .....	49
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
4.1. Difração de raios X de Pó (DRX) .....	51
4.2. Determinação dos Parâmetros Físicos e Químicos para os Óleos Refinados de Soja (OSR) e Palma (OPR) .....	53
4.3. Transesterificação do Óleo de Soja .....	54
4.4. Análise Térmica Diferencial (ATD) .....	60
4.5. Avaliação da Lixiviação da Espécie Catalítica para o Meio de Reação .....	63
4.5.1. Espectrometria de Emissão Atômica por Chama (Fotometria de Chama) .....	63
4.5.2. Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) .....	63
4.5.3. Avaliação da Atividade Catalítica do Material Solúvel em Metanol .....	63
4.6. Reações de Transesterificação e Esterificação com Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
4.6.1. Metanólise do Óleo de Palma .....	67
4.6.2. Esterificação do Ácido Láurico .....	68
4.6.3. Esterificação do Ácido Estearico .....	75
4.6.4. Esterificação da Mistura de Ácidos Graxos Livres .....	78
4.6.4.1. Caracterização por CG .....	78
4.6.4.2. Esterificação Metálica da Mistura AGL .....	80
4.6.4.3. Planejamento Fatorial (PF) 2 <sup>3</sup> com a Mistura AGL .....	80
4.6.4.4. Proposta de Mecanismo para a Esterificação dos Ácidos Graxos Catalisada por Materiais Lamelares à Base de Bismuto .....	85
4.6.4.5. Estudos de Reuso do Catalisador .....	87
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>93</b>

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, incentivos, ensinamentos, amizade e, principalmente, pela confiança e apoio nos momentos mais essenciais, sem os quais este trabalho não teria sido desenvolvido.

À Professora Dr. Shirley Nakagaki, pela co-orientação, especial atenção e colaboração.

Ao Professor Dr. Claudiney Soares Cordeiro, pela amizade, apoio, confiança e inestimáveis conselhos.

Ao Mestre Thiago Alessandre da Silva, pela colaboração nas análises cromatográficas e, principalmente, pela amizade.

À Edi, pelo apoio nos momentos presentes.

Aos amigos do Centro de Pesquisa em Química Aplicada Ana Paula, Ricardo, Rui, Arion, Paula, Heveline, Daniel, Jean, Luiz, Marcus, Carolina e Daniele, pela amizade, companheirismo e colaboração.

Ao Professor Dr. Papa Matar Ndyaié, pelos conselhos e amizade.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise, Mestre Alesandro Bail, Vannia e Vitor.

Aos amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido, Mestre Marco Aurelio Woehle e ao Dr. Gregório Guadalupe Carbajal Arizaga, pelas inestimáveis contribuições científicas e amizade, e aos amigos Swami, Fabio e Leandro.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros Sintéticos, principalmente ao Mestre Angelo Roberto dos Santos Oliveira, pelas inestimáveis discussões científicas.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia Enzimática, Erika, Dayane, Arquimedes, Cryshelen e Domitti.

Ao Dr. Eder Jose dos Santos do Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR), pela realização das análises de Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES).

Aos amigos Deyvis, Fabrício, Alex, Priscilla, Paulo, Rafael, Bruno, Jean, Jair, Patrícia, Ricardo e Rodrigo, pela amizade, apoio, confiança e momentos de descontração.

Ao Secretário do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, Marcelino Câmara.

À FINEP, pelo apoio financeiro.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Química da UFPR.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICEROL (SCHUCHARDT <i>et al.</i> , 1998).....	18
<b>FIGURA 2.</b> REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE.....	19
<b>FIGURA 3.</b> REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE UM TRIACILGLICEROL.....	20
<b>FIGURA 4.</b> MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE (SMITH; MARCH, 2007).....	22
<b>FIGURA 5.</b> MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE TRIACILGLICERÓIS (SCHUCHARDT <i>et al.</i> , 1998).....	23
<b>FIGURA 6.</b> MECANISMO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DOS MONOÉSTERES ALQUÍLICOS (SAAD, 2005).....	25
<b>FIGURA 7.</b> REATOR PRESSURIZADO BÜCHGLASS® MODELO MINICLAVE DRIVE, UTILIZADO NAS REAÇÕES COM ÓLEO DE PALMA OU ÁCIDOS GRAXOS.....	45
<b>FIGURA 8.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS QUATRO ESPÉCIES CATALÍTICAS (a) NaBiO <sub>3</sub> SEM TRATAMENTO TÉRMICO, (b) NaBiO <sub>3</sub> TRATADO A 280 ° C POR 3 HORAS, (c) NaBiO <sub>3</sub> TRATADO A 500 °C POR 2 HORAS E (d) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	52
<b>FIGURA 9.</b> CROMATOGRAMA TÍPICO DE CLAE-C18 DOS ÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM QUALQUER UMA DAS TRÊS ESPÉCIES CATALÍTICAS INVESTIGADAS NESTE TRABALHO.....	56
<b>FIGURA 10.</b> PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS TRIACILGLICERÓIS DO ÓLEO DE SOJA E SEUS RESPECTIVOS ÉSTERES METÍLICOS.....	58
<b>FIGURA 11.</b> ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO NaBiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O COMERCIAL.....	60
<b>FIGURA 12.</b> CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CPG DO PRODUTO DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO COMO CATALISADOR O SÓLIDO RECUPERADO EM METANOL, APÓS TRATAMENTO DO SAL NaBiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O.....	65
<b>FIGURA 13.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS TRÊS ESPÉCIES CATALÍTICAS: (a) NaBiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O TRATADO A 280 °C POR 2 HORAS, (b) NaBiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O APÓS TESTE DE SOLUBILIDADE E TRATAMENTO TÉRMICO A 300 °C POR 3 HORAS E (c) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SEM TRATAMENTO TÉRMICO.....	66
<b>FIGURA 14.</b> ESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS UTILIZADOS NAS	67



REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA EM REATOR PRESSURIZADO, ÁCIDO LÁURICO (C 12:0), ÁCIDO ESTEÁRICO (C 18:0) E ÁCIDO OLÉICO (C 18:1).....	
<b>FIGURA 15.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) L1, (b) L3, (c) L6, (d) L9, (e) L11 (TABELA 5) E DO (f) $\text{Bi}_2\text{O}_3$ QUE INICIOU A REAÇÃO.....	72
<b>FIGURA 16.</b> ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) L1, (b) L3, (c) L6, (d) L9 E (e) L11.....	74
<b>FIGURA 17.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) E1, (b) E2 E DO (c) $\text{Bi}_2\text{O}_3$ QUE INICIOU A REAÇÃO.....	77
<b>FIGURA 18.</b> ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS RECUPERADOS DOS EXPERIMENTOS (a) E1 E (b) E2.....	78
<b>FIGURA 19.</b> EFEITOS E INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA (T), RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDOS GRAXOS (RM) E % DE CATALISADOR (% CAT), SOBRE A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM MONOÉSTERES ALQUÍLICOS.....	82
<b>FIGURA 20.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) O2, (b) O8, (c) O10, (d) O11 E DO (e) $\text{Bi}_2\text{O}_3$ QUE INICIOU A REAÇÃO.....	83
<b>FIGURA 21.</b> ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) O2, (b) O8, (c) O10 E (d) O11.....	85
<b>FIGURA 22.</b> PROPOSTA DE MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR CARBOXILATOS DE BISMUTO (CORDEIRO, 2008; YAN;SALLEY;SIMON, 2009).....	86
<b>FIGURA 23.</b> RESULTADOS OBTIDOS COM O REUSO DO CATALISADOR EM QUATRO CICLOS DE REAÇÃO.....	87
<b>FIGURA 24.</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR APÓS O PRIMEIRO (a), SEGUNDO (b), TERCEIRO (c) E QUARTO (d) REUSOS.....	88
<b>FIGURA 25.</b> ESPECTROS DE IVTF DO SÓLIDO CATALÍTICO APÓS QUATRO CICLOS DE REAÇÃO.....	89

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO DO ICP-OES.....	40
<b>TABELA 2.</b> ESPECIFICAÇÕES DO FOTÔMETRO DE CHAMA.....	41
<b>TABELA 3.</b> PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS REFINADOS DE SOJA E PALMA.....	54
<b>TABELA 4.</b> RENDIMENTO DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM 3 DAS ESPÉCIES CATALÍTICAS, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÓLEO E O TEMPO DE REAÇÃO.....	55
<b>TABELA 5.</b> RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM O $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMERCIAL, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDO LÁURICO, % DE CATALISADOR E TEMPERATURA DE REAÇÃO.....	69
<b>TABELA 6.</b> RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO O $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMERCIAL, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDO E % DE CATALISADOR.....	75
<b>TABELA 7.</b> COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DA MISTURA AGL.....	79
<b>TABELA 8.</b> TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA MISTURA AGL.....	79
<b>TABELA 9.</b> RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DA MISTURA AGL COM O $\text{Bi}_2\text{O}_3$ COMERCIAL, EMPREGANDO-SE UM PF 2 <sup>3</sup> COM AS VARIÁVEIS RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDOS, % DE CATALISADOR E TEMPERATURA.....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS

**AGL** = Ácidos Graxos Livres

**AME** = Acidez do Ácido Esteárico Antes da Reação de Esterificação Metílica

**AML** = Acidez do Ácido Láurico Antes da Reação de Esterificação Metílica

**AMM** = Acidez da Mistura de Ácidos Graxos AGL Antes da Reação de Esterificação Metílica

**ATD** = Análise Térmica Diferencial

**BX** = Mistura de Biodiesel com Diesel de Petróleo, em que X Representa a % de Biodiesel

**B100** = Biodiesel Puro

**CCD** = Cromatografia em Camada Delgada

**CG** = Cromatografia em Fase Gasosa (GC)

**CLAE** = Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (HPLC)

**CPG** = Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

**DRX** = Difractometria de Raios X de pó (XRD)

**HMN** = 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano

**ICP-OES** = Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado com Configuração Axial

**IVTF** = Espectroscopia Vibracional no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

**NC** = Número de Cetano

**OPR** = Óleo de Palma Refinado

**OSR** = Óleo de Soja Refinado

**PF** = Planejamento Fatorial

**STO** = Óxido de Estanho Sulfatado

**SZA** = Zircônia Sulfatada Sobre Alumina

**THF** = Tetrahidrofurano

**WZA** = Zircônia-Alumina Dopada com Tungstênio

## LISTA DE SIGLAS

**ANP** = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**ANVISA** = Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**AOCS** = American Oil Chemists' Society

**ASA** = American Soybean Association

**ASTM** = American Society for Testing and Materials

**CEN** = European Committee for Standardization

**CNPE** = Conselho Nacional de Política Energética

**CTA** = Centro Técnico Aeroespacial

**EN** = European Norm

**ICDD** = International Centre for Diffraction Data

**INPI** = Instituto Nacional de Propriedade Industrial

**JCPDS** = Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**ONU** = Organização das Nações Unidas

**OPEP** = Organização dos Países Exportadores de Petróleo

**OPEC** = Organization of the Petroleum Exporting Countries

**OVEG I** = Programa Nacional de Óleos Vegetais

**PNPB** = Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

**PROERG** = Empresa Produtora de Sistemas Energéticos Ltda.

**STI/MIC** = Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio

**UFC** = Universidade Federal do Ceará

## RESUMO

A transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo ainda é o método mais utilizado para a produção de biodiesel. Entretanto, este processo é limitado a fontes lipídicas de baixa acidez e a conversão deve ser realizada sob circunstâncias anídras para evitar a formação de sabões, que levam à emulsificação e promovem perdas no rendimento da reação. Para evitar estas limitações técnicas, uma variedade de rotas catalíticas alternativas vem sendo investigadas para a produção de biodiesel, envolvendo compostos orgânicos e inorgânicos os mais variados, tais como óxidos, materiais lamelares, argilas, complexos metálicos, materiais poliméricos, enzimas e líquidos iônicos. Neste sentido, compostos que apresentem acidez de Lewis têm sido citados como ideais, por não lixiviam com facilidade para o meio de reação e por eventualmente catalisarem tanto a esterificação quanto a transesterificação de materiais graxos. No presente trabalho, uma amostra comercial de bismutato de sódio ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sem qualquer tratamento, e duas espécies derivadas de seu tratamento térmico a diferentes temperaturas ( $\text{NaBiO}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ), foram testados como catalisadores heterogêneos para a transesterificação metílica do óleo de soja refinado. Depois de avaliados os efeitos da razão molar metanol:óleo, do tempo de reação e da espécie catalítica utilizada, foi observado que, independentemente do sólido catalítico utilizado, os produtos de transesterificação apresentaram teores de ésteres metílicos superiores a 88 % e rendimentos de reação acima de 76 %. No entanto, uma sucessão de experimentos e procedimentos analíticos demonstrou, em todos os casos, que a verdadeira espécie catalítica era o metóxido de sódio, oriundo da lixiviação de óxido de sódio das três espécies descritas acima e de sua subsequente conversão a metóxido mediante contato com água e metanol presentes na reação. Por outro lado, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  apresentou-se cataliticamente ativo na esterificação metílica dos ácidos láurico e esteárico e de uma mistura complexa de ácidos graxos livres, cuja otimização foi realizada por meio de planejamento fatorial do tipo  $2^3$ . As melhores condições de reação foram obtidas em sistema pressurizado por 2 horas a 140 °C, 500 rpm, razão molar metanol:ácido de 2:1, 5,5 bar e 5 % em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , resultando conversões superiores a 90 %. Além da atividade catalítica constatada, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  também se mostrou passível de reutilização por pelo menos quatro ciclos de esterificação, sem perda expressiva de desempenho. No entanto, a análise por difratometria de raios X do sólido reutilizado revelou profundas alterações na estrutura do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que se converteu a carboxilados lamelares cuja estrutura dependeu da natureza da matéria-prima empregada. Portanto, o presente trabalho revelou que o desempenho de catalisadores sólidos, muitas vezes ditos heterogêneos, pode ser devido meramente a espécies catalíticas que lixiviam de sua estrutura e atuam como catalisadores homogêneos convencionais. Por outro lado, a descoberta da atividade catalítica dos carboxilatos de bismuto, em reações de esterificação, abre uma nova perspectiva de desenvolvimento para a cadeia de produção do biodiesel, na qual a acidez de matérias graxas de baixo valor agregado poderá ser corrigida sem que a composição triacilglicerídica da amostra seja alterada, já que o produto se mostrou cataliticamente inerte para este tipo de reação.

Palavras-chave: bismutato de sódio, óxido de bismuto, transesterificação, esterificação, biodiesel, bismuto.

## ABSTRACT

The transesterification of vegetable oils employing homogeneous alkaline catalysts is still the most widely used method for the production of biodiesel. However, this process is limited to low acid number lipid sources and the reaction must be done under anhydrous conditions to prevent the formation of soaps, which leads to emulsification of the final reaction products and probable losses in the reaction yield. To avoid these technical limitations, a variety of organic and inorganic compounds have been evaluated as alternative catalysts for biodiesel production, such as oxides, layered materials, clays, metal complexes, polymeric materials, enzymes and ionic liquids. Among these, compounds that show strong Lewis acidity have been cited as ideal catalysts because they don't easily leach out to the reaction media and may catalyze both the esterification and transesterification of fatty materials. In this study, a commercial sample of sodium bismuthate ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) without any treatment and two samples derived from its thermal treatment at different temperatures ( $\text{NaBiO}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ) were tested as solid catalysts for the methanolysis of refined soybean oil. After evaluating the effects of reaction parameters such as temperature, time and methanol:oil molar ratio, it was observed that, regardless of the solid used for catalysts, the reaction products had methyl ester contents over 88 wt% and yields above 76 wt%. However, a series of experimental and analytical procedures demonstrated that, in all cases, the true catalytic species was the sodium methoxide derived from the leaching of sodium oxide from the solid materials described above, which reacted with water and methanol present in the reaction media to form the actual catalyst. On the other hand,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was confirmed to be catalytically active in the methyl esterification of lauric acid, stearic acid and a complex mixture of free fatty acids. A  $2^3$  factorial design was employed to optimize these reactions and the best results were obtained in a pressurized system for 2 hours at 140 °C, 500 rpm, molar ratio of methanol:acid 2:1, 5.5 bar and 5 wt% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , resulting in conversions above 90 %. Besides the catalytic activity observed, the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  was also amenable to recycling for at least four reaction cycles without significant loss of catalytic performance. However, the analysis of the reused solids by powder X-ray diffraction revealed dramatic changes in the structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , which was converted to a layered carboxylate material whose structure depended on the nature of the raw material used for esterification. Therefore, this study revealed that the performance of solid catalysts, often called heterogeneous, may be merely due a catalytic species that leaches out from its structure. Moreover, the latter findings, related to the catalytic activity of bismuth carboxylates in esterification reactions, opened up a new research venue for the development of alternative catalysts for production of biodiesel, in which the acidity of low cost feedstocks of high acid number can be adjusted without changes in its triacylglyceride composition, since the product has proved to be catalytically inert for this type of reaction.

**Keywords:** sodium bismuthate, bismuth oxide, transesterification, esterification, biodiesel, bismuth.

## 1. INTRODUÇÃO

Muito tempo antes das crises energéticas dos anos 70 e 80, provocadas pelo embargo no fornecimento de petróleo para os Estados Unidos e para países da Europa por parte dos países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) e do Golfo Pérsico, óleos vegetais e gorduras animais vêm sendo investigados como combustíveis alternativos para motores do ciclo Diesel (DIESEL, 1913, 1937, citados por KNOTHE *et al.*, 2006; LE MONDE DIPLOMATIQUE BRASIL, 2006).

No último capítulo de seu livro intitulado “Combustíveis Líquidos”, Rudolf Diesel (1858–1913) relata que, durante a exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor de ignição por compressão interna com óleo de amendoim, sendo esta experiência tão bem sucedida que apenas alguns dos espectadores notaram as circunstâncias em que esta foi conduzida (DIESEL, 1913, 1937, citados por KNOTHE *et al.*, 2006).

Com base nestas afirmações, fica claro que não foi Rudolf Diesel quem conduziu os experimentos e nem foi ele que concebeu a idéia de se empregar óleos vegetais como combustível para motores do ciclo Diesel. Segundo seus próprios relatos, a idéia do uso de óleo de amendoim como combustível partiu do governo Francês, já que esta oleaginosa era produzida em grandes quantidades nas colônias francesas na África e sua utilização poderia fazer com que estas e suas indústrias pudessem ser auto-suficientes na geração de energia (DIESEL, 1912, 1913, citados por KNOTHE *et al.*, 2006). Desta forma, é incorreta a afirmação comumente encontrada na literatura de que Rudolf Diesel desenvolveu a máquina que veio a levar o seu nome



para utilizar óleos vegetais como combustível. Na verdade, Diesel desenvolveu o motor do ciclo Diesel por razões termodinâmicas, com o objetivo do desenvolvimento de uma máquina eficiente (KNOTHE *et al.*, 2006).

Em 1912, Diesel disse: “O fato de óleos vegetais poderem ser utilizados com facilidade parece ser relativamente insignificante para os dias de hoje, mas estes óleos poderão se tornar importantes no futuro, da mesma forma como são importantes nos dias de hoje os óleos minerais e os derivados do alcatrão” (DIESEL, 1912, citado por KNOTHE *et al.*, 2006). Mais tarde, Diesel também conduziu experimentos com óleos vegetais, defendendo a idéia de que o desenvolvimento dos motores estaria sempre baseado na evolução de seus combustíveis.

Durante a segunda metade do século XX, ampliou-se o interesse por fontes alternativas de energia, principalmente por fatores como: (a) problemas no abastecimento do petróleo, devido a sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio que abrigam alguns dos maiores produtores e exportadores de petróleo do mundo (Arábia Saudita, Irã, Emirados Árabes Unidos, Kuwait, Iraque); (b) elevação de preços em virtude dos custos de produção e prospecção em áreas remotas; e (c) aumento significativo do impacto ambiental decorrente do uso de fontes não renováveis de energia (combustíveis fósseis), hoje traduzido pelo aumento na temperatura média do planeta (aquecimento global), pelo perfil e nível de precipitações pluviométricas e pela ameaça à conservação de espécies animais e vegetais (SHAY, 1993; PETERSON; HUSTRULID, 1998; OPEC, 2008).

Atualmente, cerca de 80 % do consumo mundial de energia utiliza fontes não renováveis (carvão, petróleo e gás), consumo que até o ano de 2003 apresentava um

aumento de cerca de 2 % ao ano (média de 20 anos). Por outro lado, nos últimos cinco anos, este consumo cresceu 3,1 % ao ano em média, acompanhado do aumento da população mundial que, segundo projeções da Organização das Nações Unidas (ONU), chegará a 2,5 bilhões de habitantes nos próximos 43 anos, passando dos atuais 6,7 bilhões para 9,2 bilhões de pessoas em 2050 (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008; FOLHA ONLINE, 2007). Este crescimento poderá ser catastrófico frente ao contínuo aumento da demanda energética mundial, que atualmente corresponde a 336 milhões de litros de petróleo por dia, dos quais, para cada dois litros consumidos, apenas um litro é descoberto. Em outras palavras, estima-se que 20 milhões de anos das reservas fósseis do planeta são queimados a cada ano. Portanto, seja pela exaustão das reservas ou pelos efeitos negativos causados ao meio ambiente, a diversificação da matriz energética mundial, por meio da busca por fontes renováveis de energia, se faz absolutamente imprescindível, figurando dentre as possíveis alternativas os biocombustíveis líquidos derivados de óleos vegetais (e.g., biodiesel) (RAMOS, 2007).

### **1.1. Biodiesel**

O primeiro relato do que hoje se denomina biodiesel é de uma patente belga de 1937 (patente número 422.877), concedida ao pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas. Nesta, o uso de ésteres etílicos, obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido (embora outros óleos vegetais e ésteres metílicos também tenham sido mencionados), é descrito como um combustível análogo ao diesel de petróleo (CHAVANNE, 1938, 1944, citados por KNOTHE *et al.*, 2006). Mesmo o

termo biodiesel só foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, sendo posteriormente utilizado em um artigo de 1991, momento a partir do qual se tornou comum o seu uso na literatura internacional (WANG, 1988; BAILER, 1991, citados por KNOTHE *et al.*, 2006).

Atualmente, o biodiesel é definido como um substituto natural do diesel de petróleo que pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou da esterificação de matérias-primas graxas de elevada acidez, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta ( $C_1$ - $C_5$ ) na presença de um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo (KUCEK *et al.*, 2007; SREEPRASANTH *et al.*, 2006; CORDEIRO *et al.*, 2008). No Brasil, o biodiesel deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução ANP n° 07/2008, enquanto que, nos Estados Unidos, vale a norma ASTM D6751 da American Society for Testing and Materials (ASTM) e na Europa, a norma EN 14214 do European Committee for Standardization (CEN). Este biocombustível possui grande adaptabilidade aos motores do ciclo Diesel, pois, enquanto o uso de outros combustíveis limpos, como o hidrogênio, o gás natural ou o biogás, requerem adaptações na tecnologia dos motores, a combustão do biodiesel pode eventualmente dispensá-las. Assim, seu uso se configura como uma alternativa técnica viável para atender toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo (OLIVEIRA; COSTA, 2003; KNOTHE *et al.*, 2006; ANP, 2009).

Inicialmente, os óleos vegetais foram testados puros como combustíveis alternativos ao diesel de petróleo, porém, a utilização desta prática resultou sérios problemas operacionais, como: (a) ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos

e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos mesmos (principalmente no caso de óleos insaturados); (b) obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; (c) diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção; e (e) produção de acroleína durante a combustão, uma substância altamente tóxica e cancerígena, formada pela decomposição térmica do glicerol (RAMOS *et al.*, 2003; FELIZARDO, 2003).

Nos motores, a potência máxima atingida é determinada pelo poder calorífico do combustível utilizado, enquanto que o seu poder de autoinflamação é definido pelo número de cetano (NC). O NC pode ser definido como uma escala similar à escala de octanagem da gasolina, sendo um indicativo adimensional utilizado para definir a qualidade de um combustível diesel, independentemente de sua origem, seja ela fóssil (diesel de petróleo) ou renovável de origem vegetal (biodiesel). Para a gasolina, a qualidade do combustível é medida em relação ao 2,2,4-trimetilpentano (*iso*-octano), que corresponde a um número de octanas de 100, tendo o *n*-heptano como um padrão de baixa qualidade, cujo número de octanas é igual a zero. Para o NC, adota-se como padrão de alta qualidade o hexadecano (cetano), ao qual é atribuído um NC de 100, enquanto que o 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN), um composto que apresenta péssima qualidade de ignição em motores diesel, recebe um NC de 15 (HOCHHAUSER, 1994; PUCKETT, 1948; CLOTHIER, 1993, todos citados por KNOTHE *et al.*, 2006).

A alta viscosidade dos óleos vegetais foi inicialmente reconhecida como principal obstáculo para o seu aproveitamento como combustível, visto ser a maior

causa para a má atomização na câmara de combustão do motor que, em última análise, gera a maior parte dos problemas operacionais descritos acima (KNOTHE *et al.*, 2006). Neste sentido, a reação de transesterificação representa uma solução para o problema dos óleos vegetais, produzindo monoésteres alquílicos (biodiesel) com viscosidades cinemáticas da ordem de  $4\text{-}5\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , muito próximas à do diesel de petróleo, que apresenta valores da ordem de  $1,8\text{-}3,0\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (óleos vegetais estão na faixa de  $27\text{-}35\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Desta forma, a utilização de biodiesel pode dispensar várias adaptações dos motores, como a utilização de sistemas de injeção de alta pressão ou sistemas de pré-aquecimento do óleo vegetal para diminuir a sua viscosidade (KNOTHE *et al.*, 2006; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Diversas vantagens ambientais, econômicas e sociais justificam a implementação de políticas que garantam a produção e o uso de biodiesel. Embora a combustão do biodiesel aumente as emissões de compostos nitrogenados, sua adição ao diesel de petróleo resulta em benefícios como a diminuição das emissões dos principais gases do efeito estufa, pois, diferentemente do combustível fóssil, o  $\text{CO}_2$  liberado na queima é quase que totalmente reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas (fotossíntese) (CORONADO *et al.*, 2009). Além disto, o biodiesel não libera compostos de enxofre que ocasionam a formação de chuvas ácidas, as quais podem gerar diversos danos ao patrimônio público e alterações no pH dos ecossistemas aquáticos, levando várias espécies animais e vegetais à extinção. Também apresenta baixa emissão de CO, que é altamente tóxico aos organismos vivos por ocasionar asfixia química, além de emitir menos materiais particulados,

responsáveis por diversos problemas respiratórios que aumentam os gastos com saúde pública e prejudicam a qualidade de vida da população (SHEEHAN *et al.*, 1998).

O biodiesel também oferece vantagens sócio-econômicas interessantes, pois atua como elemento regulador do mercado de óleos vegetais, gera empregos, contribui para a fixação do homem no campo, propicia a movimentação de economias locais e regionais, seja na etapa agrícola ou na indústria de bens e serviços, evita evasão de recursos pela importação de diesel de petróleo, além da vantagem de poder ser produzido com o emprego de uma tecnologia relativamente simples, fácil de ser transferida para o setor produtivo. Por estas razões, este biocombustível apresenta-se como uma alternativa viável para a substituição total ou parcial do diesel de petróleo (MA; HANNA 1999; SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

### **1.1.2. Biodiesel no Brasil**

Na década de 70, com o intuito de estudar, pesquisar e desenvolver novos processos para geração de combustíveis alternativos foi criado, na Universidade Federal do Ceará (UFC), o Núcleo de Fontes Não Convencionais de Energia (PARENTE, 2003).

Nesta época, diversos eventos científicos e tecnológicos foram realizados, destacando-se um seminário internacional sobre biomassa, realizado em 1978 em Fortaleza (CE), no qual reuniram-se diversas autoridades nacionais e internacionais relacionadas ao tema. Nesta ocasião, foi proposto pelo então Professor da UFC, Expedito José de Sá Parente, a produção no Brasil de um combustível de origem renovável para a substituição total ou parcial do diesel de petróleo. Este combustível

seria constituído por uma mistura de ésteres lineares de ácidos graxos, obtidos a partir de óleos vegetais por uma reação denominada de transesterificação, na qual o metanol (ou o etanol) seriam os coadjuvantes do processo, recebendo na época a denominação de “prodiesel” (PARENTE, 2003).

No início dos anos 80, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou, por meio da Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio (STI/MIC), o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal, sendo que algumas de suas linhas de ação levaram ao Programa Nacional de Óleos Vegetais (OVEG I). O OVEG I foi voltado especificamente para a comprovação técnica do uso dos óleos vegetais em motores do ciclo Diesel, permitindo a realização de diversos testes com óleos vegetais de composição química e grau de insaturação variados. Os principais óleos testados foram os derivados de macaúba, pinhão-manso, indaiá, buriti, pequi, mamona, soja, babaçu, cotieira, tingui e pupunha, sendo que vários institutos de pesquisa, órgãos técnicos do governo federal, fabricantes de motores, fabricantes de óleos vegetais e empresas de transportes participaram dos testes (COSTA NETO *et al.*, 2000; BIODIESELBR, 2009).

Na época, também foram realizados testes com biodiesel metílico e etílico puros (B100) e com misturas contendo 30 % de biodiesel no diesel de petróleo (B30), com os resultados demonstrando a viabilidade técnica da utilização deste produto como combustível diesel (BIODIESELBR, 2009).

Como resultado dessa primeira fase do biodiesel no Brasil, foi fundada em Fortaleza a Empresa Produtora de Sistemas Energéticos Ltda. (PROERG), onde

funcionou a primeira planta piloto de produção de prodiesel do país, com a capacidade de 200 litros por hora. Fruto desta experiência, foram requeridas ao Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) duas patentes de invenção, das quais uma foi homologada (PI 8007957), referentes aos substitutos vegetais do diesel de petróleo (prodiesel) e ao bioquerosene vegetal de aviação (prosene). Atualmente, esta patente já se encontra em domínio público (PARENTE, 2003).

Basicamente, o desenvolvimento do querosene vegetal de aviação foi a principal motivação de todas as atividades da PROERG, que culminou, no final do ano de 1982, com testes exaustivos em bancada e em turbinas que levaram à sua homologação pelo Centro Técnico Aeroespacial (CTA). No dia 23 de outubro de 1983, Dia do Aviador, foi realizado um vôo simbólico com uma aeronave nacional abastecida com prosene, um turbo hélice da marca “Bandeirante” que voou no trecho São José dos Campos-Brasília (PARENTE, 2003).

O desenvolvimento do prosene foi algo essencial para o prodiesel, não somente por viabilizar o completo apoio do CTA, mas, sobretudo, por conferir aos dois novos combustíveis um maior rigor tecnológico (PARENTE, 2003). Contudo, após o desenvolvimento destes projetos, por razões como a queda nos preços do barril de petróleo e o eventual desinteresse do setor de combustíveis, principalmente da Petrobras, as atividades de produção do prodiesel e do prosene foram abandonadas, fato que não aconteceu em outros países, como a Alemanha, Estados Unidos da América (EUA) e França, atualmente os maiores produtores mundiais de biodiesel (PARENTE, 2003; BIODIESELBR, 2009).



Nos anos que se seguiram, as atividades relacionadas ao biodiesel praticamente estagnaram no Brasil, até que, em 1997, foi testado, na frota de transporte coletivo da cidade de Curitiba (PR) um grande lote de biodiesel de óleo de soja, doado pela American Soybean Association (ASA, USA). Os testes foram realizados empregando B20, com o propósito de verificar a eficiência do biodiesel na redução da poluição ambiental. Foram realizados testes em 20 ônibus de diferentes marcas durante três meses consecutivos, sendo verificada uma redução média de 35 % nas emissões de fumaça e fuligem (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Os testes também foram acompanhados por uma pesquisa de opinião pública, diretamente orientada, em abordagem não induzida, visando à identificação dos possíveis benefícios que o biodiesel pudesse ter causado na qualidade do ar nos terminais de transporte coletivo, particularmente nos períodos de pico. Dos 390 usuários que responderam ao questionário, 55 % declararam que a poluição do ar diminuiu, enquanto que 58 % responderam que o mau cheiro também havia reduzido. Tais resultados foram considerados bastante expressivos, considerando que apenas 20 % dos ônibus que circulavam no terminal estavam abastecidos com a mistura B20 (COSTA NETO *et al.*, 2000).

Os testes realizados em Curitiba serviram de base para que, no ano de 2003, se iniciasse o estabelecimento das bases legais para a utilização do biodiesel na matriz energética brasileira. Neste ano, no dia 2 de julho, o Presidente da República Luiz Inácio Lula da Silva instituiu, por meio de Decreto, um Grupo de Trabalho Interministerial para investigar a viabilidade técnica e econômica da utilização de biodiesel como fonte alternativa de energia. Esta iniciativa resultou um relatório que

deu embasamento ao Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) como uma ação estratégica e prioritária (PNPB, 2009).

Desta forma, aos 6 de dezembro de 2004, foi lançado oficialmente o PNPB, sendo nesta ocasião também lançadas as bases do Marco Regulatório que viria a estabelecer as condições legais para a introdução do biodiesel em nossa matriz energética (PNPB, 2009). Em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 foi publicada para instituir em definitivo o marco regulatório, passando assim a Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural a ser denominada de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A esta agência foi delegada a função de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX) em todo o Brasil. Nesta ocasião, também ficou estabelecido que, a partir do dia 8 de janeiro de 2008, todo o óleo diesel comercializado em território nacional deveria conter, obrigatoriamente, 2 % de biodiesel (B2) e que, a partir de 1º de janeiro de 2013, o teor da mistura seria aumentado para 5 % (B5) (ANP, 2009).

No final do mês de dezembro de 2007, foi anunciado que a implementação da mistura B2 passaria a entrar em vigor em 1º de janeiro de 2008, e não no dia 8, como proposto inicialmente. Em março de 2008, apenas três meses depois do início do PNPB, a Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aumentou de B2 para B3 a mistura obrigatória de biodiesel no diesel, com início a partir de junho de 2008. Finalmente, no final de fevereiro de 2009, o governo federal anunciou o aumento da mistura obrigatória de B3 para B4 a partir de julho deste ano, bem como a antecipação do uso de B5 para 2010 (ANP, 2009; BIODIESELBR, 2009).

Vale ressaltar que a produção de biodiesel, somente para a mistura B3, gerou ao país uma economia anual de cerca de US\$ 976 milhões na balança comercial, devido à redução nas importações de óleo diesel de 7 % para 5 %. Além disso, estima-se que a implementação do mercado de biodiesel já gerou cerca de 600 mil postos de trabalho somente no campo (ANP, 2009).

Atualmente, o Brasil é o quinto maior produtor mundial de biodiesel, produzindo no ano de 2008 cerca de 1,16 bilhão de litros. Mesmo assim, neste mesmo ano, a importação líquida de óleo diesel ultrapassou 4 bilhões de litros, gerando uma evasão de recursos de mais de US\$ 4,9 bilhões. Estes números demonstram a importância estratégica deste projeto para o país e a necessidade de se aumentar a produção nacional (BIODIESELBR, 2009).

## **1.2. Produção de Biodiesel**

### **1.2.1. Matérias-Primas**

De uma forma geral, ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal; porém, nem todo óleo vegetal pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Portanto, ao se pensar em propor uma fonte de oleaginosa, deve-se ter a clareza do atendimento a três aspectos fundamentais: (i) as viabilidades técnica e econômica para a produção agrícola da oleaginosa; (ii) as viabilidades técnica e econômica para a extração do óleo e transformá-lo em biodiesel; e (iii) as garantias de que a qualidade do biocombustível produzido será compatível com o seu uso em motores veiculares ou estacionários. Se um desses três aspectos não for contemplado adequadamente, a fonte oleaginosa em

questão não deverá ser considerada adequada para a produção de biodiesel (SUAREZ, 2007).

Alguns óleos vegetais apresentam propriedades não desejáveis para a produção de biodiesel, como altos números de iodo e altas viscosidades, uma vez que estas são transferidas para o biocombustível produzido. O número de iodo revela o grau de insaturação de uma determinada amostra, podendo indicar que esta é susceptível à oxidação e, portanto, instável para o armazenamento por longos períodos e inadequado para uso direto em motores do ciclo Diesel. Altos valores de viscosidade, como o do óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) ( $\sim 239 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ ), também não são desejáveis. No entanto, esta planta oleaginosa recebeu grande destaque no programa brasileiro de biodiesel pela sua adaptação a regiões de baixo regime pluviométrico, como o semi-árido nordestino, possibilitando assim a inclusão social pela agricultura familiar. Porém, os ésteres produzidos a partir deste óleo apresentam viscosidade ( $\sim 14 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ ) superior aos limites estabelecidos pelas especificações dos motores, o que não permite seu uso direto, já que, devido a esta maior viscosidade, o combustível não é atomizado de forma eficiente no interior da câmara de combustão, gerando acúmulos nos filtros de combustível e nos sistemas de injeção e comprometendo, assim, o desempenho e a vida útil do motor. Por este motivo, o “biodiesel” de óleo de mamona necessita ser misturado com diesel de petróleo ou com outro éster de menor viscosidade para ter alguma aplicação prática. Além disto, o seu valor de mercado é alto devido a sua ampla utilização pela ricinoquímica (SENA JR *et al.*, 2006; SUAREZ, 2007).

Dentre as espécies de oleaginosas já estudadas para a produção nacional de biodiesel, relacionam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o

caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, a palma africana (dendezeiro), o amendoim, além de outras fontes potencialmente viáveis (PARENTE, 2003).

Uma análise atual do PNPB revela que a cultura da soja tem sustentado a produção nacional de biodiesel até o momento. Aproximadamente 90 % da produção nacional emprega esta matéria-prima, justamente pelo fato deste importante agronegócio ser atualmente o único a apresentar a escala necessária para atender as metas de uso obrigatório de B2 e B3, implementadas no ano de 2008, e de B4 e B5, com implementação prevista para o ano de 2009 e 2010, respectivamente (CÂMARA, 2006; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2007; NEGRELLO; ZENTI, 2007).

No ano de 2005, a produção mundial de soja foi de 214,347 milhões de toneladas, sendo os principais países produtores os EUA, com 83,999 milhões de toneladas, o Brasil, com 52,700 milhões de toneladas, a Argentina, com 38,300 milhões de toneladas, a China, com 17,400 milhões de toneladas e a Índia, com 6,600 milhões de toneladas. Como destaque para a produção nacional, figuram os Estados de Mato Grosso (Centro-Oeste), produzindo 17,761 milhões de toneladas de grãos, Paraná (Sul), com 9,492 milhões de toneladas, e Goiás (Centro-Oeste), com 6,984 milhões de toneladas, sendo esses, respectivamente, o primeiro, o segundo e o terceiro colocados em volume de produção de soja no território nacional (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2007).

Como matérias-primas alternativas de menor valor agregado para a produção de biodiesel, encontram-se as gorduras animais de baixa qualidade, tais como as oriundas de abatedouros de aves (gorduras e óleos de vísceras de frango) e atividades frigoríficas (sebos bovinos e gorduras de suínos), além do óleo empregado para a

fritura de alimentos e os resíduos oriundos do refino de óleos vegetais (borras ácidas) e do tratamento de efluentes para o saneamento básico (gorduras residuais de esgotos) (RAMOS, 2006).

### **1.2.2. Tipo de Álcool Empregado como Agente Acilante**

O metanol é o álcool mais utilizado em todo o mundo para a produção de biodiesel, sendo atualmente utilizado em 95 % da produção brasileira. As razões para esta escolha se devem ao fato do metanol ser o mais barato dos alcoóis e sua utilização possibilitar processos com operações unitárias menos complexas. Além disso, mesmo no Brasil que possui tradição na produção de etanol, a utilização de plantas industriais com tecnologias importadas e adaptadas a utilização de metanol, condicionam a utilização deste álcool (VAN GERPEN *et al.*, 2005; FREITAS, 2008). Por outro lado, o metanol é obtido principalmente de fontes não renováveis. No Brasil, a maior parte da produção emprega como matéria-prima o gás natural, fornecido principalmente pela Bolívia, ficando o país à mercê de eventuais instabilidades políticas e econômicas, como a que ocorreu no ano de 2006 com a nacionalização das reservas de petróleo e gás, os cortes no fornecimento e a elevação dos preços. Além disso, este álcool é muito tóxico, apresenta maior risco de incêndios que o etanol e produz chama invisível, dificultando, assim, o seu uso em pequena escala de produção (RAMOS, 2009).

No Brasil, a ampla disponibilidade de matéria-prima (cana-de-açúcar) e de tecnologias de primeira geração permite a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, com escala de produção ampla o suficiente para atender à demanda das usinas de biodiesel. Portanto, em situações como esta, o biodiesel de

natureza etílica deve ser considerado um produto em potencial (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008; FREITAS, 2008).

Quando comparada à rota metílica, a rota etílica apresenta algumas dificuldades técnicas. A separação das fases éster/glicerol e a consequente purificação dos produtos são dificultadas em processos convencionais de alcoólise, pois o etanol age como co-solvente desta mistura. A recuperação do excesso de álcool utilizado na reação também é dificultada pela formação de misturas azeotrópicas, resultando maiores custos para a sua desidratação e posterior reciclagem. Além disso, a reatividade do etanol é inferior à do metanol, exigindo o emprego de um maior excesso de álcool em relação à massa de óleo e a realização do processo na ausência quase que absoluta de água, tanto nos reagentes quanto nas etapas de purificação do produto (RAMOS, 2009).

Mesmo com estas dificuldades técnicas, a utilização de etanol é vantajosa, já que o biodiesel etílico apresenta melhores propriedades combustíveis e maior lubricidade que o metílico. Além disto, o etanol de cana-de-açúcar é de origem renovável, apresenta grande sustentabilidade ambiental e não depende de uma matéria-prima de importância alimentar para a sua produção, como ocorre nos EUA e na França com o milho e a beterraba, respectivamente (RAMOS, 2009).

### **1.2.3. Processos de Produção**

#### **1.2.3.1. Transesterificação**

Industrialmente, o processo mais tradicional para a produção do biodiesel é baseado na transesterificação alcalina em meio homogêneo, geralmente utilizando

alcóxidos comerciais ou hidróxidos (NaOH ou KOH) para geração dos alcóxidos correspondentes e variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

A alcoólise ou transesterificação de triacilgliceróis por álcoois mono-hidroxilados (Figura 1) pode ser descrita como uma reação na qual um éster é transformado em outro pela mudança na porção alcóxi. Esta reação é composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados, respectivamente, diacilgliceróis e monoacilgliceróis como intermediários de reação. Assim, os triésteres de ácidos graxos que compõem os óleos vegetais são transformados em monoésteres e glicerina (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; KNOTHE *et al.*, 2006).

O rendimento da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor dos ésteres produzidos, a partir da otimização de parâmetros como a temperatura da reação e a concentração efetiva do catalisador, bem como o excesso estequiométrico do agente de transesterificação (álcool) e a agitação do meio. Devido aos diversos fatores que podem influenciar a síntese do biodiesel, vários pesquisadores têm desenvolvido planejamentos fatoriais (PF) com o intuito de verificar as melhores condições de síntese dos monoésteres (KUCEK *et al.*, 2007; DOMINGOS *et al.*, 2008; SCHUCHARDT *et al.*, 1998; Ma; HANNA *et al.*, 1999).



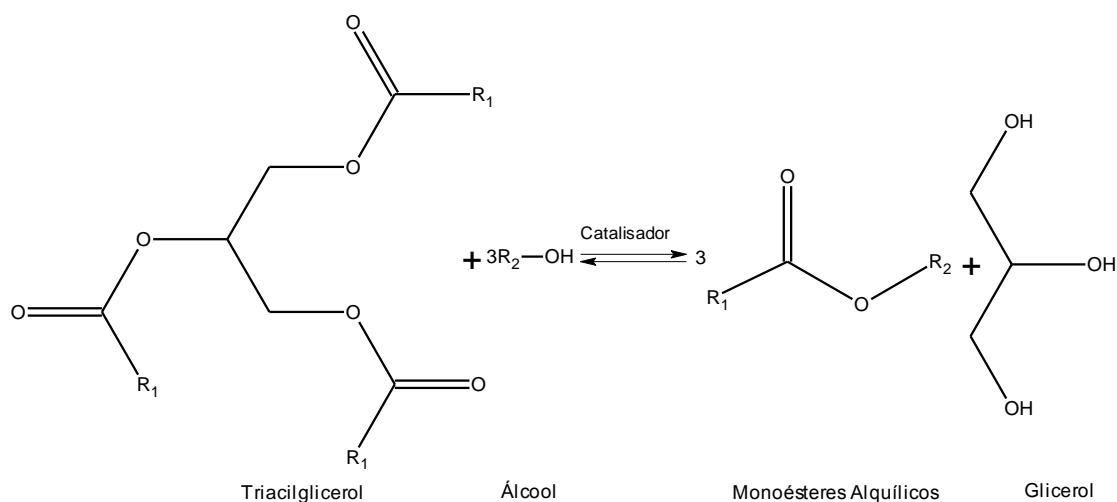


FIGURA 1 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE UM TRIACILGLICEROL (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

### 1.2.3.2. Esterificação

O biodiesel também pode ser obtido a partir da reação de um ácido graxo livre com uma molécula de um álcool mono-hidroxilado de cadeia curta, como, por exemplo, o metanol ou o etanol (Figura 2). Neste caso, ocorre a ligação covalente entre as cadeias do ácido graxo e do álcool, com a formação de água em paralelo (CÂMARA, 2009).

Para matérias-primas que apresentam teores de ácidos graxos livres de até 5 %, existe a possibilidade da remoção destes ácidos graxos na forma de sabões. No entanto, para teores maiores, esta estratégia torna-se impraticável devido ao consumo excessivo do catalisador e à perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel. A estratégia ideal para estes materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres e triacilgliceróis) em biodiesel. Para este objetivo, as duas reações devem ser conduzidas sequencialmente. A primeira promove a esterificação

dos ácidos graxos livres (Figura 2), sendo que, devido ao seu baixo custo, o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) é o catalisador mais utilizado. Em seguida, procede-se a uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo (Figura 1) para produzir ésteres alquílicos simples a partir dos triacilgliceróis remanescentes (CANAKCI; VAN GERPEN, 2005; SUAREZ, 2009).

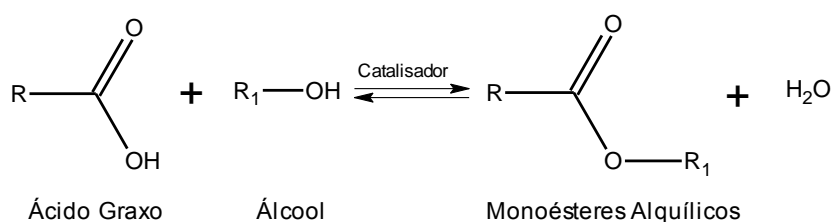


FIGURA 2 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE.

### 1.2.3.3. Hidroesterificação

Outra alternativa para a produção de biodiesel é a hidroesterificação, a qual consiste na hidrólise dos triacilgliceróis seguida da esterificação dos ácidos graxos livres. A vantagem deste processo reside na possibilidade do emprego de qualquer tipo de matéria-prima graxa, independentemente de sua acidez (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, óleos vegetais e gorduras brutas, entre outros). Tais matérias-primas de menor valor agregado permitem uma significativa redução dos custos de produção (CASTRO NETO, 2008; ROCHA *et al.*, 2007; RAMOS, 2008).

A etapa de hidrólise consiste na reação entre o triacilglicerol do óleo ou gordura com a água, sob alta temperatura e pressão, gerando-se glicerina e ácidos graxos livres (Figura 3). Portanto, ao invés de diminuir a acidez na matéria-prima de origem por

meio de refino, saponificação ou esterificação, a hidrólise aumenta propositalmente esta propriedade (CASTRO NETO, 2007; ROCHA *et al.*, 2007).

Após a etapa de hidrólise, os ácidos graxos gerados são esterificados via catálise ácida homogênea (Figura 2) ou heterogênea, com metanol ou etanol, obtendo-se os monoésteres alquílicos na ausência de glicerina (já removida na hidrólise). Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triacilgliceróis), gerando-se um biodiesel de alta qualidade (CASTRO NETO, 2007; ROCHA *et al.*, 2007).

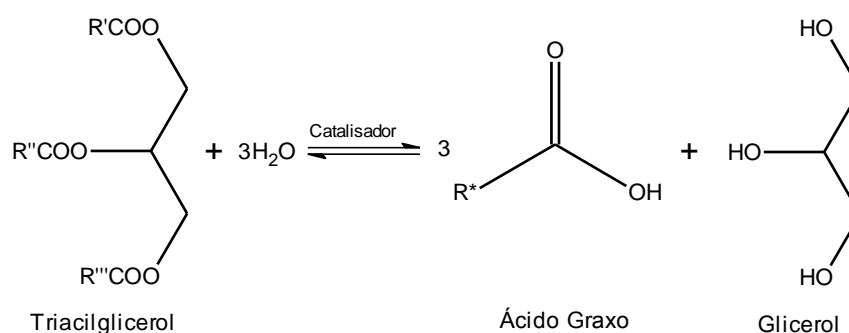


FIGURA 3 - REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE UM TRIACILGLICEROL.

A dificuldade na recuperação da glicerina gerada é a grande desvantagem deste processo. Este co-produto de alto valor agregado sai muito diluído da etapa de hidrólise, sendo necessária uma quantidade alta de energia para sua purificação por destilação.

#### 1.2.4. Catalisadores

##### 1.2.4.1. Catálise Homogênea

Ácidos de Brönsted-Lowry podem ser utilizados como catalisadores da alcoólise, preferencialmente os ácidos sulfônico e sulfúrico (Figura 4). Estes catalisadores fornecem altos rendimentos em monoésteres alquílicos, mas a reação é lenta, necessitando de elevadas razões molares álcool:óleo em relação às empregadas em catálise alcalina, temperaturas superiores a 100 °C e mais de 2 horas para conversão completa. Alguns autores já obtiveram conversão de 98,4 % em ésteres etílicos utilizando razão molar álcool:óleo de 30:1, 3 % em massa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisador a 60 °C por 48 horas (CANACKI; VAN GERPEN 1999).

O processo alcalino usualmente utiliza NaOH ou KOH como precursor da catálise. Estas bases de Brönsted-Lowry produzem, *in situ*, o íon alcóxido que será responsável pelo ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol (Figura 5). Industrialmente, as quantidades normalmente empregadas variam de 0,4 % (KUCEK *et al.*, 2007) a 1,0 % (CORDEIRO, 2003), dependendo das condições de reação e da qualidade das matérias-primas.

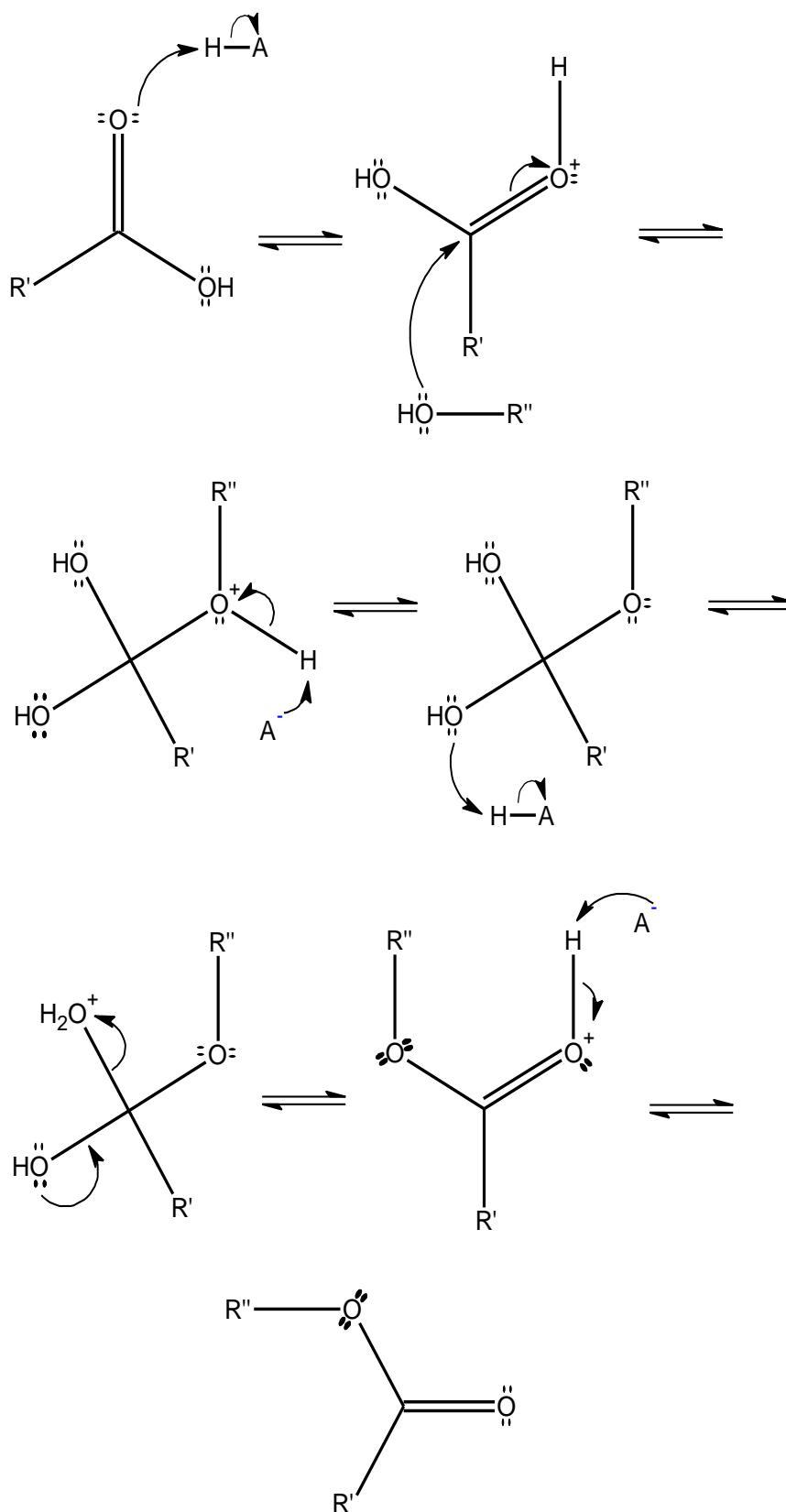


FIGURA 4 - MECANISMO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE UM ÁCIDO GRAXO LIVRE (SMITH; MARCH, 2007).

Alternativamente, pode-se adicionar diretamente os íons alcóxido à reação, mediante a utilização de alcóxidos metálicos como metóxido, etóxido, propóxido e butóxido de sódio (MA; HANNA, 1999).

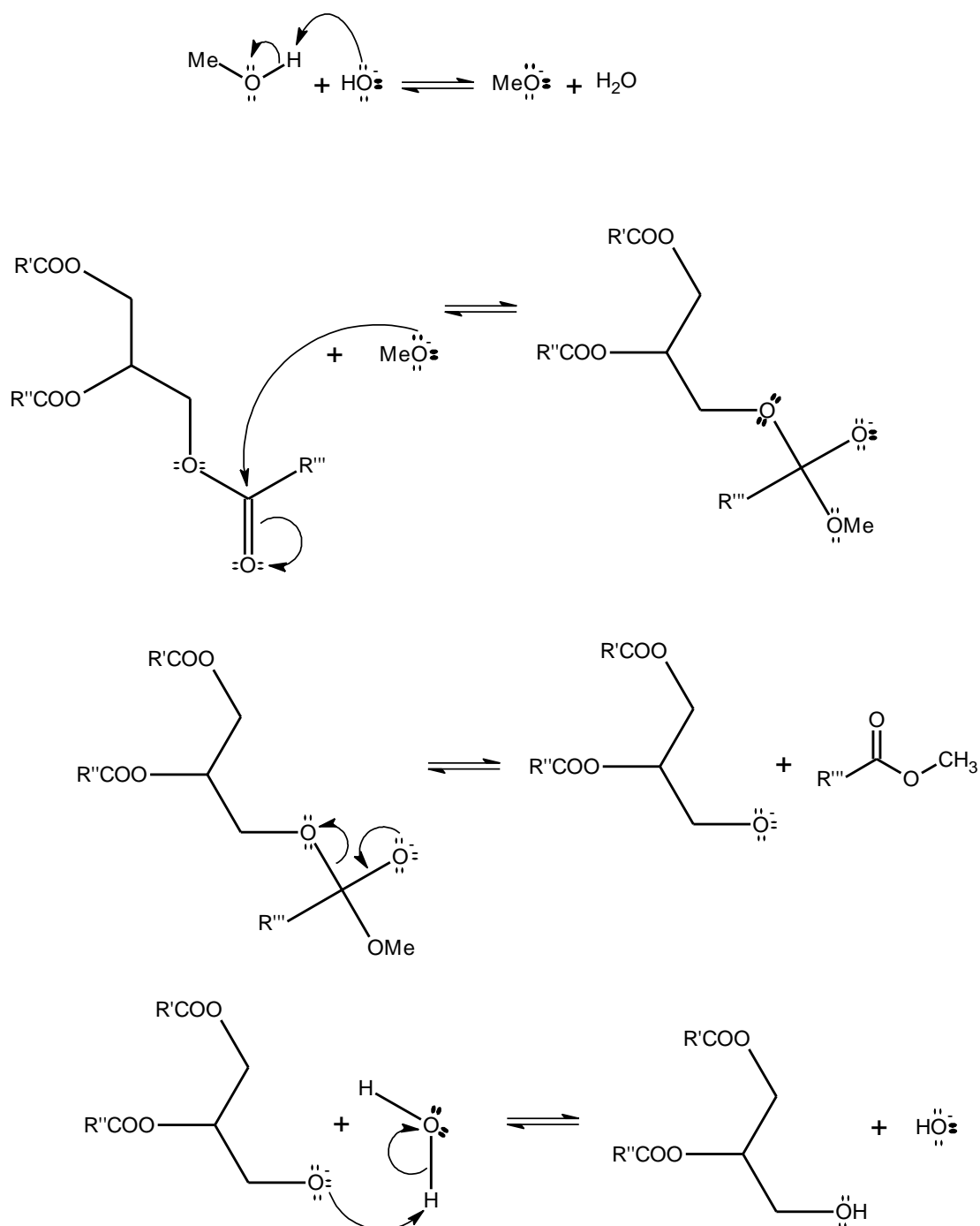
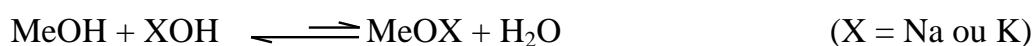


FIGURA 5 - MECANISMO DA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE TRIACILGLICERÓIS (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Em reações de transesterificação, a utilização de soluções de alcóxidos com o álcool correspondente, preparados pela reação direta do metal com o álcool (conforme reação descrita abaixo) ou por eletrólise de sais com a subsequente reação com o álcool, apresenta vantagens em relação ao emprego direto de NaOH ou KOH porque evitam a formação de água, assegurando que o processo permaneça anidro tanto quanto possível e resultando uma fração glicérica de maior pureza ao final da reação (MA; HANNA, 1999; SILER-MARINKOVI; TOMASEVIC, 1998).



Os alcóxidos são compostos do tipo ROM, sendo R um grupo alquila, O um átomo de oxigênio e M um íon metálico ou outro tipo de cátion, que são obtidos a partir dos respectivos álcoois mediante sua desprotonação na presença de bases fortes (AIROLDI, 2004).

Como é de se esperar, qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido que, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento, interage facilmente com uma molécula de água, numa clássica reação de hidrólise. Do ponto de vista da química sintética, cuidados especiais são necessários para garantir condições perfeitamente anidras durante o isolamento destes tipos de compostos, como a síntese sob atmosfera de nitrogênio (AIROLDI, 2004).

Em geral, reações em meio alcalino são muito mais rápidas do que as realizadas por catálise ácida e, além disto, o catalisador alcalino é menos corrosivo. Por outro lado, dependendo das condições de reação, a transesterificação pode levar à

saponificação dos monoésteres alquílicos produzidos na reação ou dos próprios triacilgliceróis por meio de hidrólise alcalina (Figura 6). Além disso, os ácidos graxos gerados pela hidrólise, ou já presentes em matérias-primas de menor valor agregado, reagem com o catalisador alcalino formando sais de ácidos graxos (sabões) que, por suas propriedades emulsificantes, geram perdas de rendimento e comprometem a qualidade do produto final (RINALDI *et al.*, 2007; SAAD, 2005; CANACKI; VAN GERPEN, 1999).

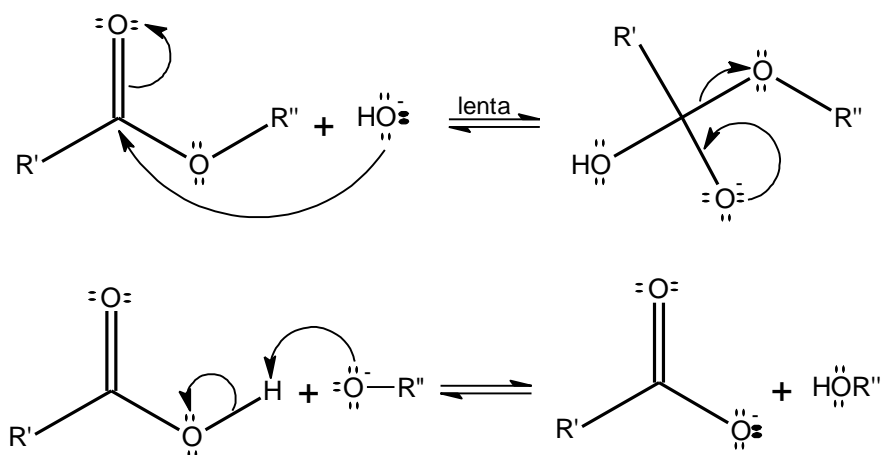


FIGURA 6 - MECANISMO DA REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO DOS MONOÉSTERES ALQUÍLICOS (SAAD, 2005).

Alternativamente, a alcoólise também pode ser conduzida com carbonatos de sódio e potássio, em frações de 2 a 3 mol %, particularmente quando o metanol é empregado como reagente (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

#### 1.2.4.2. Catálise Heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel apresenta notórias vantagens técnicas, econômicas e ambientais sobre os catalisadores



homogêneos. Sistemas heterogêneos não levam à formação de emulsões, favorecem as etapas de separação, geram um produto mais puro que dispensa etapas posteriores de lavagem, eliminam a geração de efluentes líquidos, além de favorecerem a realização de operações de recuperação e reutilização do catalisador, diminuindo custos e a geração de passivos ambientais no processo. Além disso, a glicerina produzida durante a alcoólise apresenta maior pureza e sua recuperação é facilitada, minimizando os seus custos de produção a um nível de qualidade compatível com o mercado (CORDEIRO *et al.*, 2008; DI SERIO *et al.*, 2008).

Neste sentido, substâncias de diferentes famílias, como sais, óxidos, compostos lamelares, complexos, argilas, materiais poliméricos e líquidos iônicos, vêm sendo testados como catalisadores para a produção de biodiesel. Particularmente, ácidos e bases de Lewis, como os compostos de bismuto, têm sido amplamente investigados, pois, diferentemente dos ácidos e bases de Brønsted-Lowry, não lixiviam com facilidade e podem ser reciclados com maior eficiência (DI SERIO *et al.*, 2008, NAKAGAKI *et al.*, 2008; KARMEE; CHADHA, 2005; SREEPRASANTH, *et al.*, 2006; LIANG *et al.*, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2008).

Diversos sais insolúveis de aminoácidos já foram estudados para a metanólise de triacilgliceróis. Sais metálicos de cobre, cádmio, lantânio, zinco, níquel, cobalto, cálcio, magnésio e ferro também já foram testados, sendo que a metanólise catalisada por arginato de zinco atingiu as melhores conversões. As condições reacionais utilizadas envolveram razão molar metanol:óleo de 6:1 e temperaturas superiores a 130 °C, levando a conversões superiores a 80 % (PINTO, 2005).

Nakagaki *et al.* (2008) investigaram o sal molibdato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) como catalisador na metanólise do óleo de soja refinado, degomado e residual de fritura. Para o óleo de soja refinado, foram obtidos rendimentos de 96,8 % com razão molar metanol:óleo de 54:1, 5,0 % de catalisador em relação à massa de óleo e 3,5 horas de reação sob refluxo de metanol (65 °C). Com os óleos degomado e de fritura, nas mesmas condições e por 8 horas de reação, foram obtidos rendimentos de 92,6 % e 94,6 %, respectivamente.

Monteiro e Cruz (2004) estudaram misturas de óxidos, entre elas:  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{KOH/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (10 %)-MCM-41,  $\text{MgO}$  (10 %)-MCM-41,  $\text{BaO}$  (10 %)-MCM-41,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Nas condições reacionais de 8 horas a 70 °C e uma razão em massa de 4,5:6,0:0,3 de metanol, óleo de soja e catalisador, respectivamente, as melhores conversões em ésteres foram de 81 % com  $\text{La}_2\text{O}_3(10\%)\text{-MCM-41}$ , de 76 % com  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  e de 67 % com  $\text{CaO}$ .

Furuta; Matsuhashi; Arata (2004) reportaram o uso de zircônia-alumina dopada com tungstênio (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO) e zircônia sulfatada sobre alumina (SZA) na metanólise do óleo de soja, porém, sob temperaturas superiores a 250 °C e tempo reacional de 20 horas. As conversões obtidas foram de 90 % com WZA, 75 % com STO e 67 % utilizando-se SZA.

A transesterificação do óleo de soja com carbonato de cálcio apresentou conversões de 95 % a 260 °C e 18 minutos de reação, sendo que o uso do catalisador durante duas semanas não levou a perdas em sua atividade (PINTO, 2005).

Complexos de  $\text{Fe}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{-Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}\text{-Co}^{2+}$  foram testados na transesterificação metílica do óleo de girassol refinado, nas condições de 3 % de

catalisador em relação à massa de óleo, razão molar metanol:óleo de 15:1 e 170 °C por 8 horas, e apresentaram baixas taxas de conversão de 1,2 %, 6,8 % e 32,8 %, respectivamente. O complexo  $\text{Fe}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$  também foi testado nestas mesmas condições, apresentando conversão de 98,3 % e podendo ser reutilizado sem perdas de sua atividade, com conversões de 98,0 %, 97,9 % e 98,1 % após o primeiro, segundo e terceiro ciclos de reação. Já na esterificação metílica de ácido oléico empregando-se 3 % de catalisador em relação à massa de ácido e razão molar ácido:álcool de 1:2, foi obtida uma conversão de 92,2 % após 12 horas de reação (SREEPRASANTH *et al.*, 2006).

O complexo  $\text{Fe}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$  também foi testado para a etanólise de margarina e apresentou conversão de 99 % nas mesmas condições descritas acima para a metanólise (3 % de catalisador em relação à massa de óleo, razão molar metanol:óleo de 15:1, 170 °C por 8 horas). Nestas mesmas condições, este catalisador também mostrou uma excelente atividade catalítica na transesterificação metílica de diversos óleos vegetais, como de coco (99,8 %), palma (98,3 %), gergelim (98,2 %), amendoim (97 %), açafoa (97 %), margarina (98,9 %), margarina usada em fritura (98 %), mamona (78,3 %), semente de seringueira (97,1 %), pinhão-manso (86,9 %), pinnai (*Calophyllum L.*, 84,2 %) e karanja (88,3 %) (SREEPRASANTH *et al.*, 2006).

Mittelbach; Tritthart; Junek (1996) compararam a atividade catalítica de vários aluminossilicatos com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em uma razão molar álcool:óleo de 30:1. Entre os catalisadores testados, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mostrou a maior atividade. A maioria dos catalisadores precisou ser reativada após uso por impregnação com este mesmo ácido. A montmorilonita KSF ativada apresentou conversão de 100 % após 4 horas a 220 °C e

52 bar. No entanto, a lixiviação do grupo sulfato comprometeu a reutilização desse catalisador, fazendo com que as impregnações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fossem necessárias a cada reutilização do sólido.

Kaita *et al.* (2002) desenvolveram fosfatos de alumínio, gálio e ferro com várias razões molares metal:ácido fosfórico (1:3 a 1:0,01) para a metanólise de óleos vegetais sob temperaturas reacionais acima de 200 °C e razão molar de metanol:óleo 60:1. Conversões inferiores a 70 % foram obtidas nestes ensaios.

Marciniuk (2007) submeteu a uma patente diversos catalisadores a base de fósforo e metais trivalentes que se mostraram altamente ativos na etanolise e na metanólise de óleos vegetais, bem como na esterificação de ácidos graxos livres, com conversões superiores a 95 %. Estes catalisadores não desativam na presença de água e podem ser reutilizados. Porém, a perda de atividade catalítica a partir da terceira reutilização indicou a lixiviação de grupos fosfato.

Como outros exemplos da utilização de óxidos como catalisadores heterogêneos, podem ser citados o pentóxido de nióbio hidratado ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ). O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  possui em sua superfície acidez que pode ser comparada à do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  70 %, sendo este um sólido com excelente estabilidade para reações que levem à formação de água, como a reação de esterificação (TANABE, 2003).

O  $\text{CaO}$  já foi testado como catalisador heterogêneo para promover a transesterificação metílica do óleo de girassol, utilizando-se uma razão molar álcool:óleo de 13:1 em atmosfera de nitrogênio sob aquecimento de 60 °C, com

agitação de 1000 rpm por 2 horas. Rendimentos de 94 % foram obtidos no primeiro, 79 % no segundo e 81 % no oitavo ciclo de reação (GRANADOS *et al.*, 2007).

O MgO, *in natura* e modificado pela impregnação de sódio (Na/MgO) e potássio (K/MgO), foi testado como catalisador heterogêneo na transesterificação metílica dos óleos de soja (acidez de 0,3 mgKOH/g) e mamona (2 mgKOH/g). Os experimentos foram realizados nas condições de razão molar metanol:óleo de 20:1, 5 % de catalisador em relação a massa de óleo a 70 °C sob refluxo por 8 horas. Com o MgO comercial, foi obtido um rendimento de 25 % para o óleo de mamona e de 40 % para o óleo de soja. O Na/MgO apresentou um rendimento em monoésteres metílicos de  $(105 \pm 5) \%$  e o rendimento da reação com óleo de mamona foi de  $(80 \pm 5) \%$ . Com o K/MgO a reação apresentou rendimentos de  $(102 \pm 5)\%$  e  $(50 \pm 5)\%$  com óleo de soja e com óleo de mamona, respectivamente (SOARES; LUNA; CRUZ, 2006).

Vários materiais poliméricos já foram relatados como sendo ativos como catalisadores em reações de esterificação. Entre estes, estão os sólidos superácidos e as resinas de troca iônica (AKELAH; SHERRINGTON, 1981).

Soldi (2006) testou catalisadores poliméricos, obtidos a partir da sulfonação do poliestireno linear, na alcoólise dos óleos de soja, milho e sebo bovino. Na etanólise do óleo de soja (acidez de 0,1 mg KOH/g de amostra), sob razão molar álcool:óleo de 100:1 e 20 mol % de catalisador, foram obtidas conversões de 85 %, enquanto que, com metanol, nas mesmas condições de reação, conversões de 94 % foram atingidas. A etanólise do óleo de milho bruto (acidez de 1,3 mg KOH/g de amostra) forneceu conversões de 75 % e, ao se empregar sebo bovino (acidez de 53 mg de KOH/g de amostra), o percentual de conversão decresceu para 70 %.

Uma membrana trocadora de íons capaz de ceder prótons, com capacidade de troca de 1,5-2,0 equivalentes/kg, foi preparada pela dispersão de partículas de resina de troca iônica em uma matriz polimérica e posteriormente utilizada para a esterificação metílica do ácido oléico. Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente, empregando razão molar metanol:ácido oléico de 26,5:1, com a renovação da superfície da membrana sendo efetuada com uma solução de metanol e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Após 8 horas de reação, foi obtida uma conversão de 50,5 % em oleato de metila (CHEMSEDDINE; AUDINOS, 1996).

Liang *et al.* (2009) empregaram o líquido iônico cloroaluminato de trietilamina  $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$  ( $x(\text{AlCl}_3)=0.7$ ) na transesterificação metílica de óleo de soja previamente purificado e seco (acidez  $<0,3$  mg KOH/g e umidade  $<10$  ppm). O catalisador se mostrou altamente ativo nas condições de razão molar metanol:óleo de 12:1, 5 mmol de catalisador,  $70^\circ\text{C}$  por 9 horas sob agitação magnética, com taxa de conversão de 98,5 %, podendo ser reutilizado por até 6 ciclos de reação sem perda de sua atividade catalítica, após a separação do meio de reação e lavagem com acetato de etila. Por outro lado, o catalisador se mostrou altamente sensível à acidez e umidade, sendo observado um decréscimo de até 50 % na taxa de conversão e grande formação de sabão, além de sua decomposição quando se empregou um óleo de soja com acidez de 15 mg KOH/g e umidade de 10 ppm.

Cordeiro *et al.* (2008), utilizaram hidroxinitrato de zinco, um composto lamelar da família dos hidroxissais, em reações de esterificação metílica e etílica do ácido láurico e na transesterificação metílica do óleo de palma refinado em reator pressurizado. Conversões de 97,4 % do ácido láurico em ésteres metílicos foram

obtidas empregando-se razão molar metanol:ácido de 4:1, 4 % de catalisador em relação a massa de ácido a 140 °C por 2 horas. Quando se empregou etanol nas condições de razão molar etanol:ácido de 6:1, 2 % de catalisador a 140 °C por 2 horas, foram obtidas conversões em ésteres etílicos de 77,2 %, sendo verificado, após as reações, a mudança estrutural do catalisador a laurato de zinco, ao qual foi atribuída a atividade catalítica. A metanólise do óleo de palma também foi realizada com este mesmo catalisador, nas condições de razão molar metanol:óleo de 48:1, 150 °C, 5 % de catalisador em relação a massa de óleo por 2 horas, tendo sido obtida uma conversão em ésteres metílicos de 95,7 % e uma glicerina bruta com grau de pureza de 93 %.

Outros compostos lamelares da família dos hidróxidos duplos lamelares têm sido utilizados como catalisadores heterogêneos. Como exemplo, podem ser citados os catalisadores em reações de esterificação: (a)  $\text{ZnAl-GeW}_{11}$ ; (b)  $\text{ZnAl-GeW}_{11}\text{Ni}$ ; (c)  $\text{ZnAl-GeW}_{11}\text{U}$ ; (d)  $\text{ZnAl-NO}_3$ ; (e)  $\text{K}_8\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}$ ; e (f)  $\text{ZnAl-XW}_{11}\text{Co}$  ( $\text{X} = \text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ) (SMART; MOORE, 1995).

## 2. OBJETIVOS

Desenvolver processos de obtenção de monoésteres alquílicos em meio heterogêneo, estudando-se sólidos inorgânicos à base de bismuto como possíveis catalisadores para alcoólise de óleos vegetais (óleos de soja e de palma) e esterificação de ácido graxos livres (ácido láurico, ácido esteárico e uma mistura de ácidos graxos rica em graxos insaturados). Para o desenvolvimento destes objetivos, foram efetuadas as seguintes etapas de trabalho:

- A. Caracterizar as propriedades dos óleos vegetais utilizados, por meio de métodos para determinação do teor de ácidos graxos livres, índice de saponificação, densidade e massa molar média;
- B. Preparar catalisadores heterogêneos à base de bismuto, a partir do emprego de sais e de óxidos deste metal, e caracterizá-los por espectroscopia vibracional no infravermelho (IVTF), difratometria de raios X de pó (DRX) e análise térmica diferencial (ATD);
- C. Investigar a atividade catalítica dos sólidos obtidos em reações de transesterificação e esterificação, utilizando-se metanol como agente acilante;
- D. Avaliar a eventual solubilização da espécie catalítica para o meio de reação, utilizando métodos analíticos como a espectrometria de emissão atômica por chama (fotometria de chama) e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado com configuração axial (ICP-OES);
- E. Otimizar as reações com os catalisadores de melhor desempenho, empregando planejamentos experimentais que considerem três variáveis de processo em dois



níveis (superior e inferior): razão molar álcool:material graxo, concentração do catalisador em relação à massa de material graxo e temperatura de reação;

- F. Acompanhar a formação dos monoésteres alquílicos nas reações citadas acima, utilizando cromatografia em camada delgada (CCD) para os produtos das reações de transesterificação e titulação (teor de acidez) para os obtidos nas reações de esterificação;
- G. Utilizar métodos cromatográficos avançados, tais como cromatografia a líquido de alta eficiência com fase reversa quimicamente ligada (CLAE-C18) e cromatografia de permeação em gel (CPG), para caracterizar e quantificar os monoésteres produzidos.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Material

No presente trabalho, utilizou-se óleo de soja comercial refinado (Liza<sup>®</sup>, Cargill Agrícola S/A, Mairinque, SP), óleo de palma refinado gentilmente cedido pela empresa Agropalma S/A (Belém, PA), ácido láurico P.A. ( $C_{12}H_{24}O_2$ , 98 %) e ácido esteárico P.A. ( $C_{18}H_{36}O_2$ , mín. 85 %) (Vetec Química Fina LTDA., Duque de Caxias, RJ), uma mistura de ácidos graxos rica em graxos insaturados e metanol P.A. ( $CH_3OH$ ) (ambos da Labsynth Produtos para Laboratórios LTDA, Diadema, SP), bismutato de sódio di-hidratado P.A. ( $NaBiO_3 \cdot 2H_2O$ , Riedel-de Haën<sup>®</sup>, Seelze, Alemanha), óxido de bismuto P.A. ( $Bi_2O_3$ , mín. 98 %, Vetec Química Fina LTDA., Duque de Caxias, RJ), brometo de potássio P.A. (KBr, mín. 99 %, Vetec Química Fina LTDA., Duque de Caxias, RJ), ácido nítrico 65 % P.A. ( $HNO_3$ , Merck<sup>®</sup>, Darmstadt, Alemanha), acetonitrila e acetona para cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Carlo Erba<sup>®</sup>, Milão, Itália), tetrahidrofurano (THF) para aplicações cromatográficas (J. T. Baker, Phillipsburg, Nova Jérsei, EUA), biftalato de potássio P.A. ( $C_8H_5KO_4$ , mín. 99,5 %, Vetec Química Fina LTDA., Duque de Caxias, RJ), trifluoreto de Boro ( $BF_3$ ) 14 % em metanol (Sigma<sup>®</sup> Chemical Co., St. Louis, Missouri, EUA), cloreto de sódio (NaCl) P.A. e hidróxido de potássio P.A. (KOH) (Quimex Produtos Químicos, São Paulo, SP), *n*-hexano e metanol de grau cromatográfico (Tedia<sup>®</sup>, Fairfield, Ohio, EUA), padrão de ésteres metílicos Mix FAME C4-C24 (Supelco<sup>®</sup>, Bellefonte, Pensilvânia, EUA).

## **3.2. Métodos**

### **3.2.1. Obtenção dos Catalisadores**

Foram testadas 4 formas de sólidos como possíveis catalisadores de reações de transesterificação metílica do óleo de soja, duas comerciais e outras duas obtidas a partir do tratamento térmico: (a) bismutato de sódio di-hidratado P.A. ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na sua forma comercial, sem qualquer tratamento prévio; (b) bismutato de sódio di-hidratado P.A. ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na sua forma comercial, tratado termicamente a 280 °C por 3 horas em mufla a atmosfera ambiente, resultando um sólido de cor marrom; (c) bismutato de sódio di-hidratado P.A. ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na sua forma comercial, tratado termicamente a 500 °C durante 2 horas em mufla a atmosfera ambiente, resultando um sólido de cor amarelo vivo; e (d) óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) na sua forma comercial, sem qualquer tratamento prévio. Também se testou o óxido de bismuto P.A. ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) na sua forma comercial, sem nenhum tratamento prévio, em reações de transesterificação metílica do óleo de palma e esterificação metílica de ácido láurico, ácido esteárico e de uma mistura de ácidos graxos rica em graxos insaturados.

### **3.2.2. Caracterização dos Catalisadores**

#### **3.2.2.1. Difratometria de Raios X (DRX)**

Todos os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X de pó em modo de reflexão (DRX), com as amostras sendo depositadas em um suporte de vidro comum e analisadas em difratômetro Shimadzu<sup>®</sup> XRD-6000 (Shimadzu<sup>®</sup>, Tóquio, Japão) a 40 kV e 30 mA, radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm a 2 °/min.

Para a identificação dos sólidos analisados, foi realizada a indexação dos principais picos de difração com base no banco de dados PCPDFWIN Version 2.2 (Copyright<sup>©</sup> 2001, Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS, International Centre for Diffraction Data (ICDD), Pennsylvania, USA).

Todas as análises de DRX foram realizadas abrangendo valores de  $2\theta$  na faixa entre 3 e 60 °. Estes ângulos foram escolhidos para se evitar danos no aparelho, já que abaixo que 3 °, existe a possibilidade da incidência direta do feixe de alta energia no sensor do aparelho, diminuindo a sua vida útil ou danificando-o. Além disso, análises prévias revelarem que, acima de 60 °, não existe nenhum pico de difração de interesse que sirva para indexar os sólidos em estudo.

#### **3.2.2.2. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IVTF)**

As caracterizações por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foram realizadas em um aparelho Bomem Michelson<sup>®</sup> MB1000, com pastilhas de KBr preparadas após a mistura de 1 % da amostra de teste em KBr seco e prensagem a 8 toneladas. As análises foram realizadas no modo de transmissão, na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras.

#### **3.2.2.3. Análise Térmica Diferencial (ATD)**

Para o sal bismutato de sódio comercial ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sem qualquer tratamento, foi realizada análise térmica diferencial (ATD), já que, a partir do tratamento térmico deste sólido a 280 ou 500 °C, foram obtidas duas formas sólidas que foram testadas como catalisadores neste trabalho. As análises foram realizadas

simultaneamente em instrumento SDT Q600 (Thermal Analysis<sup>®</sup>, New York, USA) em atmosfera de N<sub>2</sub>, com gradiente de aquecimento igual a 10 °C.min<sup>-1</sup> de 25 a 1000°C.

### **3.2.3. Avaliação da Lixiviação dos Catalisadores**

#### **3.2.3.1. Avaliação da solubilidade do catalisador em metanol**

Para se avaliar a solubilidade do catalisador em metanol, adicionou-se 2,01 g de NaBiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O, sem qualquer tratamento, em um volume de 22,3 mL de metanol, e esta suspensão foi aquecida a 65 °C sob taxa de agitação de 800 rpm por 1 hora. Este experimento foi realizado na ausência de óleo de soja, mas se 40,19 g do óleo tivessem sido adicionados, estes valores corresponderiam a uma razão molar metanol:óleo de 12:1(similar a utilizada nas reações de catálise). Após 1 hora, retirou-se o sólido do balão de reação, sendo adicionados mais 15 mL de metanol neste processo para evitar perdas mecânicas do sólido. A suspensão foi centrifugada a 3500 rpm durante 10 minutos e o metanol sobrenadante foi filtrado a vácuo em um filtro Duran 50 (Schott Mainz, Jena Glas D3), sendo o solvente eliminado em evaporador rotativo a 100 °C por aproximadamente 10 minutos. Após total evaporação do solvente, restou um sólido branco nas paredes do balão, de massa igual a 47,8 mg, correspondendo a 2,38 % da massa inicial do sal utilizado.

### **3.2.3.2. Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES)**

A amostra de 47,8 mg do sal solúvel em metanol, foi pesada em micro-balança M2P (Sartorius, Gottingen, Alemanha), e tratada com 5 mL de HNO<sub>3</sub> 10 % (v/v), sob aquecimento brando, até a sua completa dissolução. A solução resultante foi então transferida para um balão volumétrico de 25 mL e o volume final completado com água desionizada.

A solução final foi então analisada por ICP-OES, utilizando espectrômetro modelo VISTA PRO da Varian<sup>®</sup> (Mulgrave, Austrália) e gás argônio de 99,996 % de pureza (White Martins, São Paulo, SP). A curva de calibração multielementar, com os analitos Na e Bi, foi preparada englobando um branco e soluções padrão na faixa de concentração de 0,1 a 2,0 mg/L, obtendo-se coeficientes de correlação lineares maiores que 0,999. As intensidades de emissão dos analitos (Na e Bi) foram obtidas nas linhas analíticas de maior sensibilidade e livres de interferentes, em 589,592 nm para o Na e 223,061 nm para o Bi. O modo de leitura utilizado para a quantificação dos sinais foi a altura do pico. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR, Curitiba, Paraná). As condições experimentais utilizadas estão listadas na Tabela 1.

TABELA 1. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO DO ICP-OES.

Parâmetro	Padrão
Gerador de radiofrequência	40 MHz
Potência da radiofrequência	1,2 kW
Vazão do gás plasma	15,0 L/min
Vazão do gás auxiliar	1,5 L/min
Tempo de leitura das replicatas	3 s
Tempo de estabilização	35 s
Replicatas	3
Tocha	Padrão de quartzo para observação axial
Limites de quantificação:	Na: 0,1 µg/mL e Bi: 0,05 µg/mL

### 3.2.3.3. Espectrometria de Emissão Atômica por Chama

Para se avaliar a concentração do elemento sódio no sólido catalisador antes e após as reações, foram realizadas análises de fotometria de chama.

Após ter sido realizada a metanólise do óleo de soja sob as condições de reação de razão molar de 30:1, 65 °C, 3 horas, 5 % de catalisador em relação à massa de óleo a 1150 rpm, uma amostra do sólido ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) recuperado da reação foi lavada 3 vezes com uma solução de etanol absoluto:hexano 1:1 (v/v), sob agitação por 30 minutos, depois seca em estufa a 65 °C por 12 horas e analisada conforme descrito abaixo.

Para se determinar o conteúdo de sódio restante no sólido catalítico reciclado, duas soluções foram preparadas. Solução 1: preparada com 14,2 mg do sal  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  puro (que teoricamente deveria conter uma concentração de sódio de

20 mg/L) e solução 2: preparada com 14,7 mg do sal recuperado após uso como catalisador.

Ambas as análises foram realizadas em um fotômetro de chama Digimed<sup>®</sup> DM-61 (Digimed<sup>®</sup>, Campo Grande, SP), com resolução 0,1 mg/L, operando com gás liquefeito de petróleo na pressão de 0,7 bar para a geração da chama. As demais especificações do equipamento se encontram ilustradas na Tabela 2.

TABELA 2 - ESPECIFICAÇÕES DO FOTÔMETRO DE CHAMA.

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>
Aplicação do analisador	Medidas de concentrações de Na, K, Li e Ca
Faixa de medição	0 a 100 mg/L
Precisão relativa	Melhor que 0,1 %
Tempo de resposta	8 s
Detectores ópticos	Filtros de interferências com “Banda Passante” menor que 12 nm, nos seguintes comprimentos de onda: Na = 589 nm, Li = 671 nm, K = 766 nm e Ca = 620 nm
Consumo de amostra	5 mL/min
Sistema do queimador	Ignição eletrônica com válvula de segurança para interromper o fluxo de gás, na falta de ar via pressostato

Para dissolução de todas as amostras analisadas, utilizou-se uma solução de HCl 0,5 mol/L, sendo esta a concentração máxima recomendada para se evitar danos ao aparelho. Como controle, utilizou-se a mesma solução ácida empregada para a dissolução das amostras. Já para a calibração do aparelho, foram preparados dois



padrões de NaCl, nas concentrações de 5 e 30 mg/L, e um terceiro padrão do sal comercial  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a fim de se validar as leituras do aparelho.

### **3.2.4. Caracterização das Matérias-Primas**

#### **3.2.4.1. Determinação dos Parâmetros Físicos e Químicos para os Óleos de Soja e de Palma Refinados**

Para a determinação dos parâmetros físicos e químicos dos óleos vegetais utilizados nas reações de transesterificação, foram empregados métodos padronizados pela American Oil Chemists' Society (AOCS) para a determinação dos teores de ácidos graxos livres (Ca-5a-40) e índice de saponificação (Cd 3-25).

#### **3.2.4.2. Determinação da Composição em Ácidos Graxos da Mistura de Ácidos Graxos**

Os componentes da mistura de ácidos graxos rica em graxos saturados (Labsynth<sup>®</sup>) foram identificados por cromatografia em fase gasosa (CG) na forma de ésteres metílicos, conforme o método Ce 1F-96 da AOCS (1998), com as amostras sendo esterificadas com  $\text{BF}_3$  14 % em metanol pelo método de Hartman & Lago (1973) (MILINSK *et al.*, 2008). As análises foram realizadas utilizando um cromatógrafo de fase gasosa Varian<sup>®</sup> 3900 (Varian<sup>®</sup>, Califórnia, EUA) e software Varian<sup>®</sup> STAR Workstation versão 5.0 para registrar os cromatogramas e medir as áreas dos picos. A análise foi realizada empregando um detector de ionização de chama, uma coluna capilar apolar CP Sil 88 (100 m, 0,25 mm de espessura e filme de 0,2  $\mu\text{m}$ ) para ésteres metílicos de ácidos graxos, tendo nitrogênio como gás de arraste em um fluxo de 1 mL/min. O volume de injeção foi de 1  $\mu\text{L}$ , em razão de “split” de

1:20, sendo que as temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 220 e 260 °C, respectivamente. A coluna operou inicialmente a 140 °C por 5 minutos, seguida de aquecimento a 4 °C/min até 210 °C, permanecendo nesta temperatura por 50 minutos até a eluição total dos componentes da amostra.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres metílicos (C4-C24). A quantificação dos componentes foi feita pela conversão das porcentagens das áreas dos picos em porcentagem de massa, empregando-se a seguinte expressão para o cálculo da composição de cada ácido graxo (% AG),

$$\% AG = \frac{APAG}{\sum APAG} \quad \text{Equação 1}$$

sendo que, APAG é a área de cada pico de ácido graxo e  $\sum APAG$  é o somatório de todas as áreas dos picos dos ácidos graxos.

### **3.2.5. Reações Catalíticas**

#### **3.2.5.1. Transesterificação do Óleo de Soja**

Em um balão de vidro de fundo redondo, pesou-se o óleo vegetal, adicionando-se em seguida o volume de metanol na proporção molar desejada em relação ao óleo, considerando a massa molar média do óleo de soja como sendo equivalente à da trioleína, ou 884,70 g/mol (BYRDWELL; NEFF, 1999). O catalisador (sal sem tratamento ou aquecido a 280, 500 °C ou o óxido comercial sem tratamento prévio) foi então adicionado a 5,0 % em relação à massa do óleo, mantendo-se o sistema sob agitação magnética de 1200 rpm na temperatura de refluxo do metanol (65 °C) pelo

tempo previamente estipulado de 1 a 3 horas. Após as reações, o catalisador foi separado por centrifugação a 3500 rpm por 5 minutos e o excesso de álcool foi evaporado em um evaporador rotativo sob pressão reduzida, com uma temperatura no banho de 50 °C. Após a evaporação do excesso de álcool e centrifugação, pôde-se perceber a presença de três fases distintas: o sólido catalítico, a glicerina e os ésteres produzidos, os quais foram separados e analisados previamente por CCD e posteriormente por CLAE-C18 (vide abaixo).

### **3.2.5.2. Transesterificação do Óleo de Palma e Esterificação dos Ácidos Graxos**

Para as reações de transesterificação do óleo de palma e de esterificação dos ácidos láurico, esteárico e da mistura de ácidos graxos insaturados, testou-se como catalisador o óxido de bismuto P.A. ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) comercial sem qualquer tratamento prévio. Utilizou-se um reator pressurizado Büchiglass<sup>®</sup> (Uster, Cantão Zurique, Suíça) modelo miniclave drive, dotado de agitação mecânica (Figura 7), com a pressão dentro do vaso de reação correspondendo à pressão de vapor do metanol (componente mais volátil do meio).

Nestas reações, pesaram-se aproximadamente 8,0 g de material graxo (óleo de palma refinado ou ácidos graxos), ao qual foi adicionado o volume de álcool na proporção molar desejada em relação ao material graxo, seguido da adição de catalisador em porcentagem mássica também relativa ao material graxo. O sistema foi mantido sob agitação mecânica de 500 rpm e aquecimento na temperatura desejada.



FIGURA 7 - REATOR PRESSURIZADO BÜCHIGLASS® MODELO MINICLAVE DRIVE, UTILIZADO NAS REAÇÕES COM ÓLEO DE PALMA OU ÁCIDOS GRAXOS.

Após 2 horas, os sistemas de agitação e aquecimento foram interrompidos e o meio de reação submetido a um resfriamento sob ventilação por aproximadamente 20 minutos, até atingir a temperatura de aproximadamente 50 °C. O catalisador foi, então, separado por centrifugação a 3500 rpm por 5 minutos e o excesso de álcool evaporado em um evaporador rotativo sob pressão reduzida, com uma temperatura no banho de 50 °C para os produtos das reações de transesterificação e 100 °C para os das reações de esterificação, garantindo assim a eliminação da água produzida na reação e a solubilização de todo o material graxo, convertido ou não. Após a separação de fases, os ésteres produzidos pelas reações de transesterificação foram analisados previamente por CCD e posteriormente por CLAE-C18. Já para as amostras produzidas a partir das reações de esterificação, mediu-se previamente o teor de acidez no produto ainda quente, com posterior análise por CLAE-C18.

### 3.2.5.3. Planejamento Fatorial (PF)

Com base nos resultados obtidos para a esterificação metílica dos ácidos láurico, esteárico e o experimento empregando a mistura AGL, escolheu-se a mistura AGL para a realização de experimentos de otimização das reações, empregando um planejamento fatorial (PF)  $2^3$  composto por dois níveis (inferior e superior) e três variáveis (razão molar metanol:ácido graxo, porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido graxo e temperatura), com uma triplicata no ponto central. Os limites dos experimentos foram definidos com base nos resultados obtidos anteriormente por Cordeiro *et al.* (2008).

### 3.2.5.4. Reuso do Catalisador

Para os testes de reuso partiu-se do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , o qual após ser utilizado na esterificação metílica da mistura AGL, nas condições de razão molar metanol:ácido graxo de 2:1, 5 % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , taxa de agitação de 500 rpm e 140 °C por 2 horas. Após as reações, o sólido foi separado do meio de reação por centrifugação a 3500 rpm por 5 minutos, lavado por 3 vezes com uma solução de etanol absoluto:hexano 1:1 (v/v) sob agitação por 30 minutos, seco em estufa a 65 °C por 12 horas, analisado por DRX e IVTF, e utilizado em uma nova reação.

### 3.2.5.5. Cálculos de Rendimento e Conversão

Os rendimentos dos ésteres obtidos nas reações de transesterificação, em relação à massa de óleo processada, foram calculados por meio da seguinte expressão:

$$R_{\text{ÉSTER}}(\%) = \frac{M_{\text{ExTE}}}{M_{\text{OxFC}}} \quad \text{Equação 2}$$

sendo que ME representa a massa da fração éster após remoção do solvente, TE é o teor de ésteres da fração éster obtido por meio de CLAE-C18, MO é a massa de matéria-prima empregada na reação e FC é o fator de correção mássico que representa o rendimento máximo de recuperação de ésteres (ou rendimento teórico) a partir de MO que, para o óleo de soja, representa um valor de 1,0045 (ou seja, 100,00 g de óleo de soja produzem 100,45 g de ésteres metílicos). Esta equação também pode ser adaptada para o cálculo da conversão do óleo de soja em monoésteres alquílicos, bastando para isso que o termo FC seja retirado do denominador (SAAD, 2005).

Para as reações de esterificação, o cálculo da conversão dos ácidos graxos em monoésteres alquílicos foi baseado na acidez das amostras (item 3.2.6.2), com os cálculos realizados de acordo com a seguinte expressão:

$$\%éster = \left| \frac{AP \times 100}{AM} - 100 \right| \quad \text{Equação 3}$$

sendo que AP representa a acidez do produto da reação e AM é a acidez do ácido graxo puro antes da reação, ambas expressas em g de ácido por 100 g de amostra. Vale ressaltar que, para a realização dos cálculos da porcentagem dos monoésteres alquílicos, considerou-se o valor de acidez do ácido graxo, obtido antes da reação, como sendo equivalente a 100 %.

### 3.2.6. Caracterização dos Ésteres Produzidos

#### 3.2.6.1. Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

A análise prévia dos produtos das reações de transesterificação foi realizada de forma qualitativa por CCD, utilizando-se como eluente uma mistura de éter de petróleo:éter etílico 9:1 em cromatoplasas AL TLC de sílica gel 60 (Merck®, Darmstadt, Alemanha) reveladas com iodo sublimado. Para comparação com os ésteres produzidos nas reações, utilizaram-se como padrões os ésteres metílicos de óleo de soja ou de óleo de palma e os óleos de soja ou de palma refinados.

#### 3.2.6.2. Teor de Acidez

O teor de acidez (ou % Acidez) das matérias-primas e dos produtos das reações de esterificação foi medido pela titulação, em uma bureta automática Brand® ± 0,045 mL de 25 mL (Wertheim, Baden-Württemberg, Alemanha), de aproximadamente 0,6 g de amostra (M) com solução de NaOH 0,1 mol/L (N), previamente padronizada com biftalato de potássio. Os valores calculados pela seguinte expressão:

$$\% \text{Acidez} = \frac{MA \times V \times N}{M} \quad \text{Equação 4}$$

sendo que, MA corresponde à massa molar do ácido graxo dividido por 10 e V ao volume em mL da solução padronizada de NaOH gasto na titulação.

### **3.2.6.3. Cromatografia a Líquido com Fase Reversa Quimicamente Ligada (CLAE-C18)**

As determinações qualitativas e quantitativas dos ésteres metílicos, produzidos pelas reações de transesterificação e esterificação, foram realizadas por CLAE-C18 em sistema Shimadzu<sup>®</sup> LC10AD (Shimadzu<sup>®</sup>, Tóquio, Japão), provido de um detector de índice de refração RID10A, desgaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e coluna Spherisorb-C18 (4.6 x 250 mm, 5 µm) mantida a 40 °C, eluída com acetonitrila:acetona (9:1 v/v) em eluição isocrática a 0,9 mL/min. O procedimento de injeção foi realizado através de amostrador automático SIL-10A, cujo volume de injeção foi de 20 µL, com a calibração do sistema sendo realizada por padronização externa, utilizando-se padrões verdadeiros para cada componente monitorado. Os dados cromatográficos obtidos foram tratados pelo programa CLASS 10 da empresa Shimadzu<sup>®</sup>.

### **3.2.6.4. Cromatografia de Permeação em Gel (CPG)**

As análises por CPG foram obtidas em sistema Shimadzu<sup>®</sup> LC10AD, provido de um detector de índice de refração RID10A, desgaseificador de fase móvel modelo DGU 14A e forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A. As análises exigiram o emprego de duas colunas TSK Gel (HXL 2000 e 1000) em série, cujos limites de exclusão corresponderam a  $4 \times 10^5$  e  $10^3$  u.m.a., respectivamente. As análises foram realizadas a 45 °C utilizando THF como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min. O procedimento de injeção foi realizado através de amostrador automático SIL-10A, cujo volume de injeção foi de 20 µL, com a utilização de padrões verdadeiros de trioleína,



dioléina, monoléina e oleato de metila para determinação do tempo de retenção de cada componente monitorado e obtenção dos fatores de respostas, os quais foram utilizados para corrigir as áreas e posterior cálculo de normalização, sendo possível obter uma estimativa percentual de cada componente nas amostras.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Difração de raios X de Pó (DRX)

O sal  $\text{NaBiO}_3$  comercial, as duas espécies derivadas de seu tratamento térmico a 280 ou 500 °C e o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram analisados por DRX (Figura 8), com as suas identificações sendo baseadas na comparação dos difratogramas obtidos com os picos de difração para materiais já indexados.

O  $\text{NaBiO}_3$  comercial, sem qualquer pré-tratamento (Figura 8a), apresentou picos de difração que o identificaram como o sólido na sua forma di-hidratada ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este sólido apresentou seus principais picos de difração em valores de  $2\theta$  iguais a 12,06 °, 18,42 °, 21,98 °, 30,44 °, 32,06 °, 34,34 °, 36,38 °, 37,02 ° e 39,2 °, referentes respectivamente aos planos de difração 001, 100, 101, 102, 110, 111, 003, 200, 201, 112, 103, 202, 113 e 211, com parâmetros de célula  $a = 5,59$  e  $c = 7,40$ , resultado de um sistema cristalino hexagonal. Nesta indexação, apenas o pico em 24,01 ° não foi atribuído a nenhum plano de difração (AURIVILLIUS, 1955).

A análise do difratograma referente ao sólido  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , após tratamento a 280 °C por 3 horas (Figura 8b), sugere tratar-se do sólido do sal anidro (ou seja, referente à perda de duas moléculas de águas de hidratação), visto ter apresentado os picos de difração em valores de  $2\theta$  iguais a 16,78 °, 19,36 °, 21,64 °, 29,2 °, 32,28 °, 33,82 °, 36,58 °, 37,92 °, 39,22 °, 44,08 °, 47,46 °, 50,6 ° e 51,62 °, indexados para o sólido anidro e referentes aos planos 003, 101, 012, 104, 110, 015, 113, 021, 202, 107, 205, 211 e 009, respectivamente, com parâmetro de célula  $a = 5,561$  e  $c = 15,947$ . Tais picos e parâmetros de rede sugerem que no processo de desidratação ocorre uma mudança do sistema cristalino hexagonal presente no sal de partida ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

para o sistema cristalino romboédrico. Neste material, o pico de difração em  $30,46^\circ$  não foi atribuído a nenhum plano de difração da substância catalogada na base de dados (AURIVILLIUS, 1955).

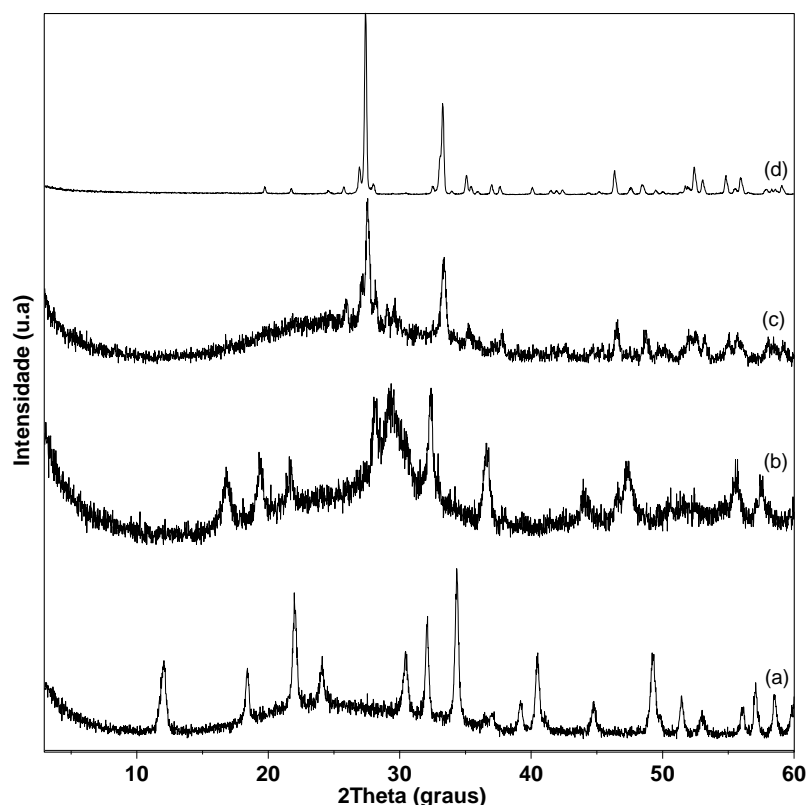


FIGURA 8 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS QUATRO ESPÉCIES CATALÍTICAS: (a) NaBiO<sub>3</sub> SEM TRATAMENTO TÉRMICO, (b) NaBiO<sub>3</sub> TRATADO A 280 °C POR 3 HORAS, (c) NaBiO<sub>3</sub> TRATADO A 500 °C POR 2 HORAS E (d) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SEM TRATAMENTO TÉRMICO.

O difratograma da Figura 8c refere-se ao sal NaBiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O tratado a 500 °C por 2 horas. Neste, os principais picos de difração foram observados em valores de  $2\theta$  iguais a  $27,54^\circ$ ,  $33,36^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $48,76^\circ$  e  $52,58^\circ$ , com uma série de picos de menor intensidade em  $26^\circ$ ,  $27,1^\circ$ ,  $28,18^\circ$ ,  $35,32^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $40,24^\circ$ ,  $42,62^\circ$ ,  $49,8^\circ$ ,  $50,16^\circ$ ,  $51,98^\circ$ ,  $53,32^\circ$ ,  $54,96^\circ$ ,  $55,68^\circ$ ,  $56^\circ$ ,  $58,1^\circ$  de  $2\theta$ . Ao se comparar estes dados com os picos presentes no difratograma da Figura 8d, referente ao Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresenta

sistema cristalino cúbico com parâmetro de célula  $a = 5,648$ , são observados picos de difração comuns a estas duas espécies, em valores de  $2\theta$  de  $27,54^\circ$ ,  $53,32^\circ$  e  $56^\circ$ . No entanto, quando também são comparados os picos de difração da Figura 8b com os picos de difração indexados do óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), cujo sistema cristalino é cúbico com parâmetros de célula  $a = 5,550$ , também são observados vários picos em comum, em valores de  $2\theta$  iguais a  $27,54^\circ$ ,  $33,36^\circ$ ,  $46,5^\circ$ ,  $54,96^\circ$  e  $56^\circ$  (BATTLE *et al.*, 1983; ZINTL; HARDER; DAUTH, 1934). Estas observações sugerem que, após o tratamento térmico, o sólido de partida ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sofre mudanças estruturais que levam inicialmente à formação da espécie anidra ( $\text{NaBiO}_3$ ) e, posteriormente, à formação de um óxido misto de sódio e bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ), já que esta é a espécie mais provável a partir do tratamento térmico do sal de partida ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

#### **4.2. Determinação dos Parâmetros Físicos e Químicos para os Óleos Refinados de Soja (OSR) e Palma (OPR)**

Alguns parâmetros físicos e químicos dos óleos utilizados nos experimentos de transesterificação (OSR e OPR) foram determinados (Tabela 3).

O índice de saponificação expressa a massa (em mg) de KOH necessários para saponificar um grama de amostra. Os valores obtidos para os óleos refinados de soja e palma estão ligeiramente acima dos valores de referência da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). No entanto, esta diferença não foi significativa a ponto de comprometer o rendimento e purificação dos produtos obtidos.

Ambas as amostras apresentaram baixos teores de acidez, sendo este parâmetro fundamental para processos de transesterificação em meio alcalino e essencial para o

objetivo deste trabalho, no qual os sólidos foram testados como catalisadores na alcoólise destes óleos. Desta forma, o teor de acidez, assim como os outros parâmetros analisados, apresentaram valores dentro do esperado, que se revelaram em concordância com os valores de referência determinados pela ANVISA, RDC n° 270 de 22 de setembro de 2005), para fins alimentícios.

TABELA 3 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DETERMINADOS PARA OS ÓLEOS REFINADOS DE SOJA E PALMA.

Parâmetro	Método	Unidade	VRS	OSR	VRP	OPR
Índice de saponificação	Cd 3-25	mg KOH/g	189-195	204,24	190-209	196,23
Densidade (25°C)	-	g/mL	0,916-0,925	0,91	0,891-0,899	-
Teor de acidez	Ca-5a-40	mg KOH/g	máx. 0,60	0,30	máx. 0,6	0,32
Acidez	Ca-5a-40	% ácido oléico	máx. 0,30	0,15	máx. 0,3	0,16
Massa molar média	-	g/mol	VND	-	VND	857,67

VRS e VRP: valores de referência para os óleos refinados de soja e palma, respectivamente, de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), RDC n° 270 de 22/09/2005. OSR: valores obtidos para o óleo de soja refinado. OPR: valores obtidos para o óleo de palma refinado. VND: Valor não disponível.

### 4.3. Transesterificação do Óleo de Soja

Inicialmente, foram realizados experimentos para avaliar a atividade catalítica dos quatro compostos a base de bismuto em reações de metanólise do óleo de soja. Neste sentido, foram estudados os efeitos da razão molar metanol:óleo, do tempo de reação e da espécie catalítica utilizada sobre o rendimento da reação. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

TABELA 4 - RENDIMENTO DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM TRÊS DAS ESPÉCIES CATALÍTICAS, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÓLEO E O TEMPO DE REAÇÃO\*.

<b>Razão Molar Metanol:Óleo</b>	<b>Tempo de Reação (h)</b>	<b>Massa de Óleo (g)</b>	<b>Massa de Éster (g)</b>	<b>Teor de Éster (%)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
<b>Bismutato de Sódio Comercial (NaBiO<sub>3</sub>.2H<sub>2</sub>O)</b>					
54:1	3,0	9,38	8,30	97,21	85,65
30:1	3,0	9,07	8,37	90,68	83,28
21:1	2,0	10,81	10,10	90,22	83,80
12:1	1,0	7,68	7,10	90,06	82,83
<b>Sólido Tratado a 280 °C por 3 h (NaBiO<sub>3</sub>)</b>					
54:1	3,0	9,07	7,81	88,84	76,18
30:1	3,0	9,25	7,59	93,52	76,37
12:1	1,0	7,27	6,98	91,94	87,84
<b>Sólido Tratado a 500 °C por 2 h (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O)</b>					
54:1	3,0	9,07	8,40	93,16	85,93
21:1	3,0	9,54	8,94	89,28	83,24
12:1	3,0	10,23	8,90	93,33	80,87
12:1	1,0	7,16	6,12	92,04	78,32

\*Todos os experimentos foram realizados com o banho de reação na temperatura de 65 °C e 5 % de catalisador em relação à massa de óleo.

Os produtos das reações foram analisados previamente por CCD, verificando-se a ausência de triacilgliceróis não convertidos e produtos de conversão parcial (di- e monoacilgliceróis) em todas as amostras. Tal observação, ainda que qualitativa, indicou uma alta conversão do óleo de soja em monoésteres alquílicos. A análise quantitativa por padronização externa, empregando CLAE-C18, revelou que os ésteres produzidos, independentemente do sólido catalítico utilizado, apresentavam teores de ésteres metílicos superiores a 88 %, sendo observados somente os picos referentes aos

principais monoésteres alquílicos esperados na conversão do óleo de soja (linolenato, linoleato, oleato, palmitato e estearato de metila) (Figura 9).

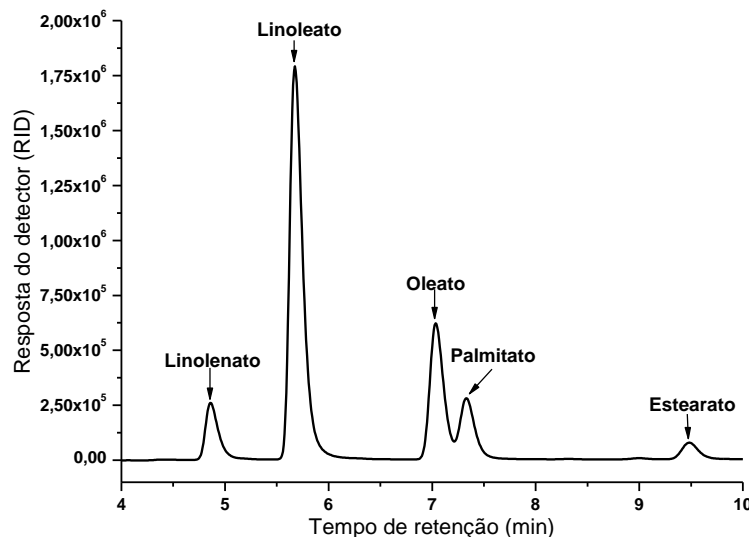


FIGURA 9 - CROMATOGRAMA TÍPICO DE CLAE-C18 DOS ÉSTERES OBTIDOS A PARTIR DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA COM QUALQUER UMA DAS TRÊS ESPÉCIES CATALÍTICAS INVESTIGADAS NESTE TRABALHO.

O bismutato de sódio é frequentemente utilizado como agente oxidante em sínteses orgânicas (TRUESDALE; REUMAN, 1980) ou em determinações de manganês em ferro e aço (MERCK INDEX, 1989). No entanto, os resultados obtidos por CLAE-C18 sugerem que a ação deste composto está direcionada à transesterificação, sendo que nenhum pico referente a um suposto produto de oxidação foi encontrado na mistura de ésteres analisada. Exemplos de ação catalítica poderiam ter ocorrido sobre a oxidação dos principais ácidos graxos presentes, principalmente, ao nível das insaturações de ácidos graxos insaturados como os ácidos linolênico, linoléico e oléico. Conforme se observa na Figura 10, estas ligações permaneceram preservadas nos ésteres monoalquílicos produzidos.

Para todas as reações efetuadas, independentemente da espécie catalítica utilizada, rendimentos em ésteres acima de 76 % foram obtidos. Tais rendimentos, embora inferiores à maioria dos processos de catálise em meio heterogêneo, foram considerados interessantes como indicadores quantitativos da atividade catalítica dos sólidos testados. No entanto, valores maiores poderiam ter sido obtidos caso todos os procedimentos experimentais tivessem sido devidamente otimizados, evitando perdas mecânicas durante as etapas de separação e purificação, e perda de ésteres na fase glicérica ou na superfície do catalisador. Porém, um fato chamou a atenção em todos os experimentos realizados: a glicerina produzida apresentava aspecto físico amarelado, típico da obtida em processos homogêneos convencionais, sugerindo uma possível lixiviação do catalisador para o meio de reação. Vale ressaltar que, nos processos de transesterificação alcalina em meio homogêneo, tal aspecto depende de vários fatores, como os tipos de material graxo, de catalisador e de álcool utilizados na reação, podendo chegar a tonalidades marrom escuras, dependendo dos níveis de contaminação da fase glicérica produzida (COSTA, 2008).



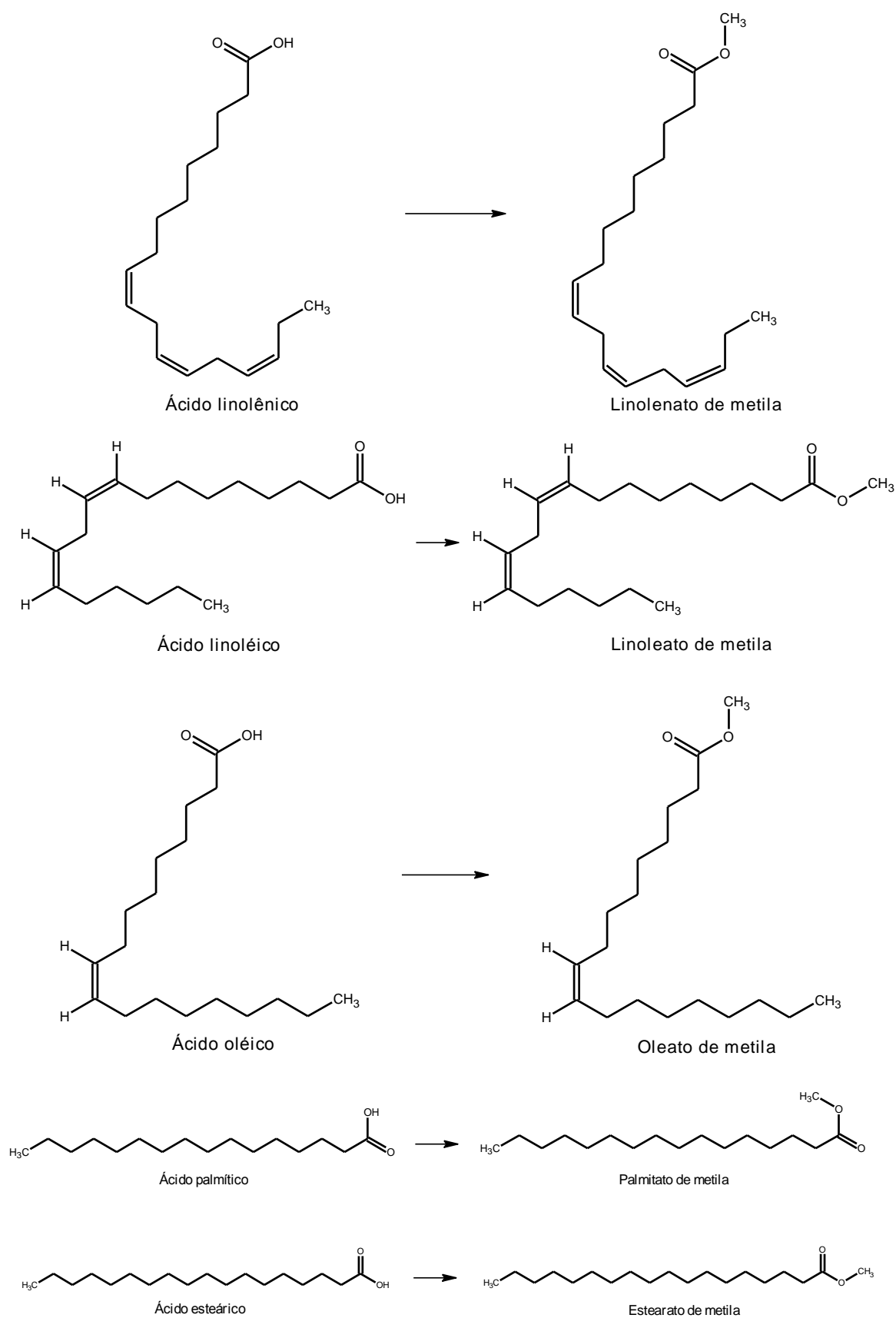


FIGURA 10 - PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NOS TRIACILGLICERÓIS DO ÓLEO DE SOJA E SEUS RESPECTIVOS ÉSTERES METÍLICOS.

Geralmente, a glicerina produzida por transesterificação alcalina em meio homogêneo contém quantidades significativas de catalisador, álcool, água, ácidos graxos e sabões e, por esta razão, é denominada glicerina bruta. Após neutralização por tratamento ácido, seguido da remoção dos ácidos graxos por escumação e destilação, a glicerina passa a conter de 75 a 85 % de glicerol. No entanto, tal produto, denominado glicerina loira, ainda contém 15 a 25 % de água e sais alcalinos, diretamente oriundos do processo de neutralização. A glicerina loira, após bidestilação a vácuo e tratamento com adsorventes, passa a conter mais de 99 % de glicerol, chegando, portanto, ao que se denomina glicerina de grau farmacêutico (COSTA, 2008).

De fato, o aspecto das amostras de glicerina obtidas nas reações, utilizando qualquer uma das três espécies catalíticas envolvidas neste estudo ( $\text{NaBiO}_3$  comercial ou tratado termicamente a 280 ou 500 °C), apresentava uma cor marrom, muito diferente do aspecto incolor que se podia esperar de um processo puramente heterogêneo, como o desenvolvido por Cordeiro *et al.* (2008) para a transesterificação metílica do óleo de palma, utilizando laurato de zinco como catalisador. Na razão molar metanol:óleo de 48:1, por 2 horas a 150 °C e empregando 5 % de catalisador em relação à massa de óleo, estes autores obtiveram uma conversão em ésteres metílicos de 95,7 % e uma glicerina “bruta” de aparência límpida, com grau de pureza da ordem de 93 %.

Com base nestas observações experimentais, decidiu-se por investigar se as reações realmente estavam ocorrendo por rota unicamente heterogênea, ou se os catalisadores sólidos investigados poderiam estar gerando espécies solúveis no meio

de reação (lixiviação), capazes de levar a um processo catalítico de natureza homogênea. Para isso, efetuaram-se ensaios complementares de ATD, ICP-OES, fotometria de chama e CPG.

#### 4.4. Análise Térmica Diferencial (ATD)

O sal de partida ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foi analisado por ATD, uma vez que, a partir do seu tratamento térmico, foram obtidos dois outros sólidos também investigados como catalisadores nas reações de transesterificação.

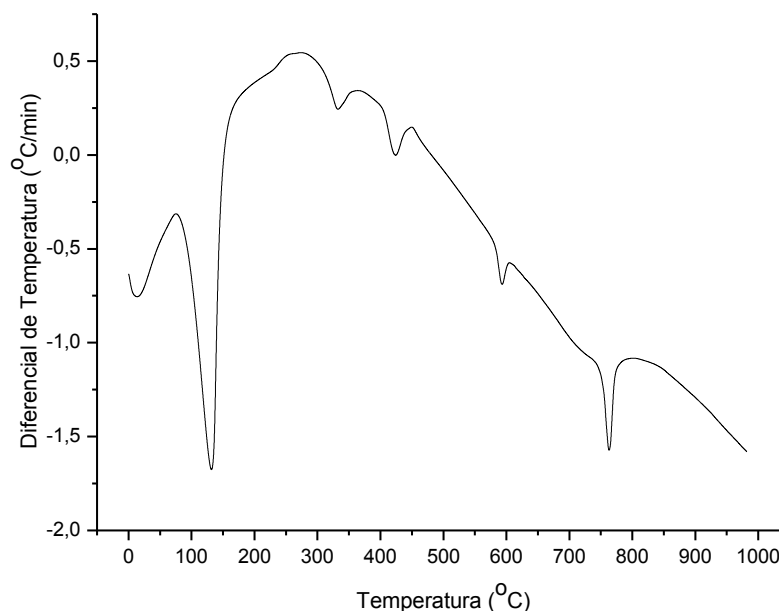
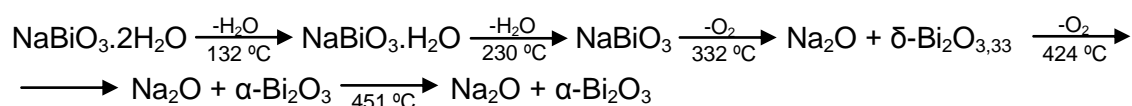


FIGURA 11 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  COMERCIAL.

A curva de ATD (Figura 11) apresentou seus principais picos endotérmicos nas temperaturas de 132, 230, 332, 424, 592 e 763 °C, acompanhados de perdas de massa em diferentes níveis. Os picos presentes em 132 e 230 °C referem-se, respectivamente, à perda das duas águas de hidratação do sólido  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Quando a 332 °C, já na sua forma anidra, o  $\text{NaBiO}_3$  começa a se decompor gerando o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na forma  $\delta$ -

$\text{Bi}_2\text{O}_{3,33}$ , oxigênio e  $\text{Na}_2\text{O}$  amorfo. No entanto, nestas condições, a forma  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_{3,33}$  é instável, sendo rapidamente convertida em  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  com a saída de oxigênio a 424 °C. Um pico exotérmico em 451 °C é observado, correspondendo à cristalização do  $\text{Na}_2\text{O}$  amorfo. Em 592 °C, uma fase líquida aparece como resultado da fusão do eutético, sendo que, acima de 763 °C, somente esta fase líquida permanece no sistema (MURASHOV *et al.*, 1985). De acordo com estes autores, o mecanismo de decomposição do  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pode ser representado pela seguinte sequência de reações:

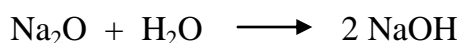


Com base nos dados obtidos por ATD e com as evidências da geração do óxido misto  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  por tratamento térmico, a atividade catalítica do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  passou a ser investigada, inicialmente na sua forma comercial sem qualquer pré-tratamento, na alcoólise do óleo de soja sob razão molar metanol:óleo de 54:1, temperatura do banho de reação de 65 °C, taxa de agitação de 1150 rpm por 3 horas e 5 % de catalisador em relação à massa de óleo, com base nos melhores resultados gerados com o  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou seus derivados térmicos, demonstrados na Tabela 4. O produto da reação foi analisado por CCD, não sendo observada nenhuma conversão do óleo de soja em monoésteres alquílicos nestas condições.

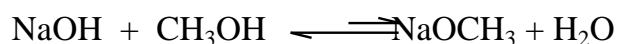
Após a reação de metanólise, o sólido catalítico foi lavado sob agitação com uma solução de etanol absoluto:hexano 1:1 (v/v) por 3 vezes de 30 minutos, seco em estufa a 65 °C por 12 horas e analisado por DRX, não sendo observada nenhuma mudança estrutural em seu difratograma, cujo perfil foi idêntico ao do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial

que iniciou a reação (vide a Figura 8d). Desta forma, baseado nestas evidências levantadas experimentalmente ao se utilizar o sólido  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , obtido a partir do tratamento térmico do sal a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, pôde-se atribuir a atividade catalítica observada ao  $\text{Na}_2\text{O}$  formado presente na amostra sólida e não ao  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Tal reação apresentou teores de ésteres acima de 89 % no produto final, com rendimentos de reação acima de 78 %, muito próximos dos valores obtidos com a espécie di-hidratada e anidra do  $\text{NaBiO}_3$  (Tabela 4).

Sabe-se que o  $\text{Na}_2\text{O}$  reage prontamente com água para formar  $\text{NaOH}$ , conforme a seguinte reação:



Portanto, qualquer pequena quantidade de umidade presente no meio de reação seria suficiente para formar  $\text{NaOH}$ , que reage com o metanol formando metóxido de sódio ( $\text{NaOCH}_3$ ), o catalisador mais amplamente utilizado na indústria para a transesterificação de óleos vegetais de baixa acidez (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).



Os resultados catalíticos obtidos com a espécie calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), também levam a concluir que a obtenção dos monoésteres alquílicos possa ser exclusivamente associada à presença de  $\text{Na}_2\text{O}$  e as espécies solúveis derivadas desta, considerando que o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  não apresenta atividade catalítica e que o sal é parcialmente convertido a  $\text{Na}_2\text{O}$  sob tratamento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

Finalmente, a forma anidra do sal  $\text{NaBiO}_3$ , obtida a partir do tratamento térmico a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas, apresentou rendimentos em ésteres menores do que os obtidos com o sal di-hidratado  $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Este resultado é coerente com as observações

anteriores e sugere que a água de hidratação presente no sal possivelmente favorece a atividade catalítica do sólido.

#### **4.5. Avaliação da Lixiviação da Espécie Catalítica para o Meio de Reação**

##### **4.5.1. Espectrometria de Emissão Atômica por Chama**

Após análise, a solução 1 (Item 3.2.3.2.) apresentou uma concentração de sódio de 20,3 mg/L, similar à esperada para o sal de partida. Já para a solução 2, o resultado foi de apenas 0,8 mg/L de sódio, indicando que, após a reação, o sal perdeu 96,06 % do seu conteúdo de sódio, confirmando uma possível transformação do sal de partida  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , utilizado como catalisador, evidenciando que a decomposição deste sólido passa pela formação de  $\text{Na}_2\text{O}$  em espécies solúveis contendo sódio.

##### **4.5.2. Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES)**

A análise da amostra solúvel em metanol (Item 3.2.3.1.) apresentou os seguintes resultados, expressos em % (m/m): 15,90 g/100 g ou 15,90 % (m/m) de Na e 0,46 g/100 g ou 0,46 % (m/m) de Bi. Baseado nestes dados pode-se inferir que a parte da amostra do sal (2,01 g de  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que foi solúvel em metanol era majoritariamente constituída de sódio, sendo a concentração deste metal 34,5 vezes maior do que a concentração de bismuto.

##### **4.5.3. Avaliação da Atividade Catalítica do Material Solúvel em Metanol**

Com uma amostra de 1,18 g de  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sem qualquer tratamento, realizou-se o mesmo procedimento descrito no item anterior para obtenção de um

sólido (28 mg) resultante da fração solúvel em metanol. Com este sólido procedeu-se uma reação de transesterificação (18 mg de sólido, 1,39 mL de metanol e 2,55 g de óleo de soja, o que corresponde a 0,7 % de catalisador em relação à massa de óleo e uma razão molar metanol:óleo de soja de 12:1) a 65 °C durante 1 hora, com taxa de agitação de 1150 rpm. Utilizaram-se estas condições de reação para se comparar com as condições usualmente reportadas na literatura para reações em meio homogêneo alcalino, que normalmente empregam de 0,4 % a 1,0 % de NaOH em relação à massa de óleo para formação do catalisador da reação ( $\text{NaOCH}_3$ ) (KUCEK *et al.*, 2007; CORDEIRO, 2003).

Após a reação, observou-se a formação de duas fases distintas, uma inferior aparentemente constituída de glicerina, a qual novamente apresentou o aspecto típico de um produto de reação em meio homogêneo, e uma fase superior, que foi coletada e analisada previamente por CCD. Nenhuma separação de fases referente ao sólido catalítico foi observada evidenciando sua total solubilização no meio de reação. A análise de CCD da fase superior confirmou a presença de monoésteres alquílicos no produto de reação, juntamente com a presença de monoacilgliceróis, diacilgliceróis e óleo de soja não convertido. Tais resultados foram, então, confirmados pela análise do produto por CPG (Figura 12), que revelou a presença de 23,64 % de trioléína, 10,72 % de dioléína, 3,33 % de monoléína e 62,31 % de oleato de metila, respectivamente. A partir destes resultados, pode-se afirmar que a espécie solúvel em metanol é cataliticamente ativa nas condições de reação empregadas, gerando um produto com uma composição química de mais de 60 % de monoésteres alquílicos.

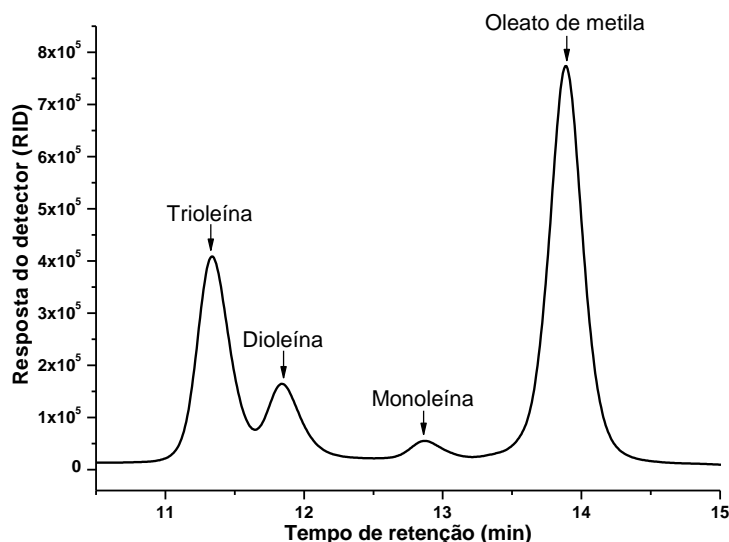


FIGURA 12 - CROMATOGRAMA OBTIDO VIA CPG DO PRODUTO DA METANÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO COMO CATALISADOR O SÓLIDO RECUPERADO EM METANOL, APÓS TRATAMENTO DO SAL  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Finalmente, com uma amostra do sólido obtido após lavagem exaustiva do  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com metanol, foi realizada uma reação nas condições de 65 °C por 1 hora, 800 rpm (utilizou-se esta taxa de agitação pela baixa quantidade de material) e razão molar metanol:óleo de soja de 12:1. O produto desta reação, ao ser analisado CCD, revelou uma conversão em ésteres praticamente desprezível, demonstrando que o catalisador perdeu a sua atividade e que o extrato solúvel em metanol apresentava toda a atividade catalítica anteriormente atribuída ao sólido.

Uma amostra deste sólido, após o teste de solubilidade, foi ainda tratada termicamente a 300 °C por 3 horas, sendo esperada a formação do  $\text{NaBiO}_3$  anidro com base nos dados de ATD. Porém, a espécie formada apresentou um padrão de difração muito parecido com o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Figura 13), evidenciando com isso a presença de uma quantidade muito baixa de sódio em sua estrutura.



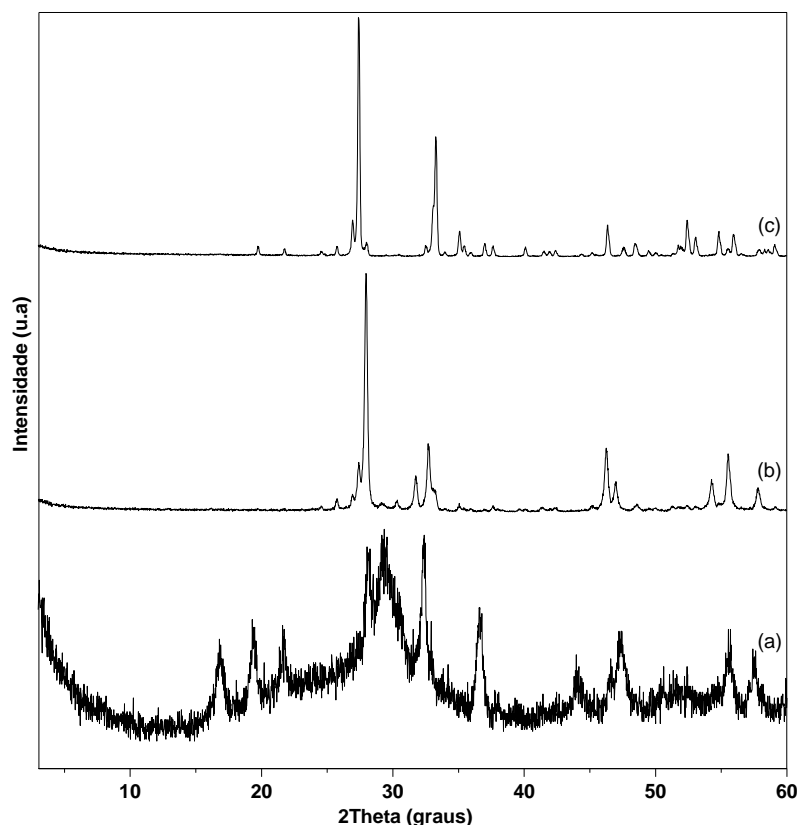


FIGURA 13 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS TRÊS ESPÉCIES CATALÍTICAS: (a)  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  TRATADO A  $280^\circ\text{C}$  POR 3 HORAS, (b)  $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  APÓS TESTE DE SOLUBILIDADE E TRATAMENTO TÉRMICO A  $300^\circ\text{C}$  POR 3 HORAS E (c)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  SEM TRATAMENTO TÉRMICO.

#### 4.6. Reações de Transesterificação e Esterificação com $\text{Bi}_2\text{O}_3$

O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , na sua forma comercial e sem qualquer tratamento prévio, foi testado como catalisador na transesterificação do óleo de palma refinado e na esterificação metílica dos ácidos graxos (Figura 14), em reator pressurizado. Nestes experimentos, foram estudados os efeitos da razão molar metanol:ácido graxo, temperatura de reação e porcentagem de catalisador, sobre a conversão dos materiais graxos em monoésteres alquílicos.

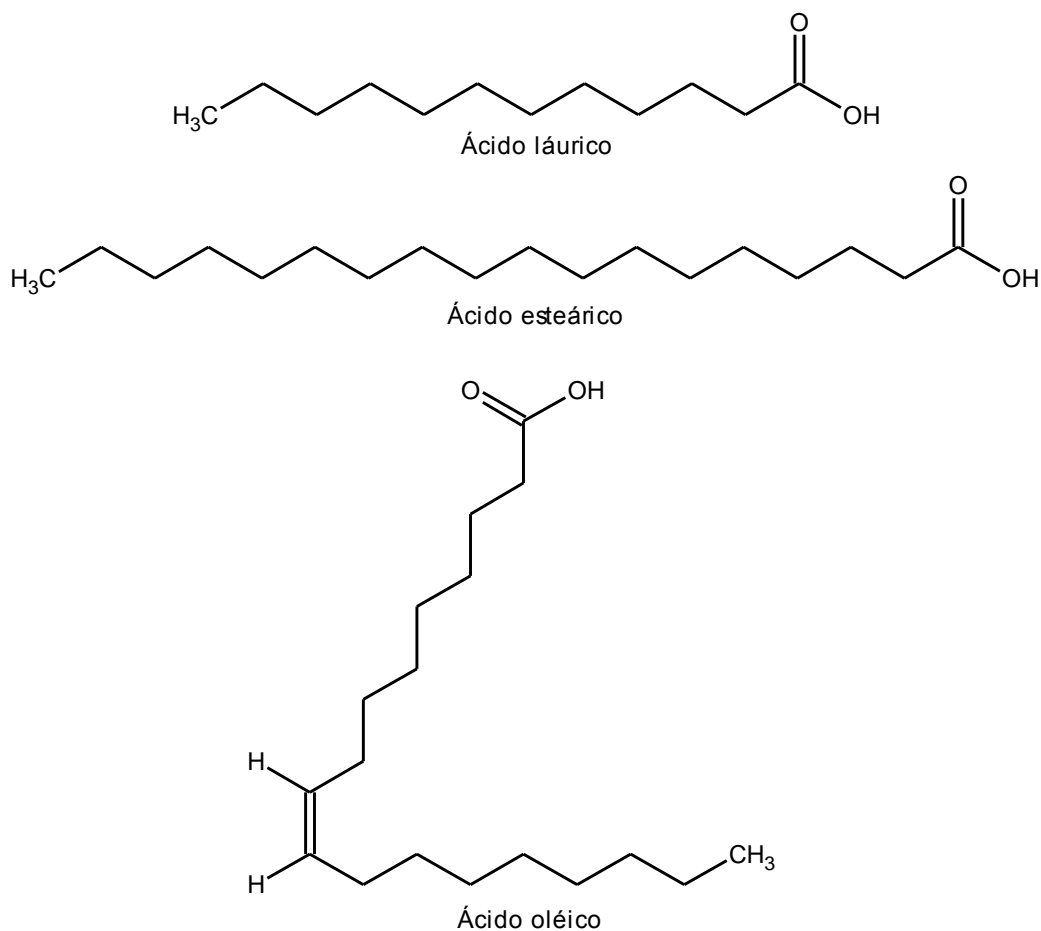


FIGURA 14 - ESTRUTURAS DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS UTILIZADOS NAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA EM REATOR PRESSURIZADO, ÁCIDO LÁURICO (C 12:0), ÁCIDO ESTEÁRICO (C 18:0) E ÁCIDO OLÉICO (C 18:1).

#### 4.6.1. Metanólise do Óleo de Palma

A metanólise do óleo de palma refinado foi testada nas condições de razão molar álcool:óleo de 96:1, 10 % de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação à massa de óleo, 500 rpm, 10 bar e 140 °C durante 2 horas. O produto desta reação foi analisado por CCD, não sendo evidenciado nenhum traço de conversão. Após a reação, o sólido catalítico foi analisado por DRX e seu difratograma não apresentou nenhuma mudança em relação ao do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de partida, sugerindo não ter ocorrido nenhuma mudança estrutural significativa após o seu uso na reação.

Diferentemente de outros óxidos metálicos descritos na literatura (DI SERIO *et al.*, 2008), o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  não apresentou qualquer atividade catalítica mensurável, o que motivou a investigação de seu uso na esterificação metílica do ácido láurico.

#### **4.6.2. Esterificação do Ácido Láurico**

O ácido láurico utilizado nas reações apresentou uma acidez de 97,73 g de ácido láurico por 100 g de amostra (AML), um valor muito próximo do valor de pureza de 98 % fornecido pelo fabricante. O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial, sem nenhum tratamento prévio, foi testado na esterificação metílica deste ácido, em aquecimento sob refluxo, na razão molar metanol:ácido de 6:1, 2 % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em relação à massa de ácido, 500 rpm a 65 °C por 2 horas. Após este período, nenhuma atividade catalítica foi evidenciada, já que o produto da reação apresentou uma acidez de 97,23 g de ácido láurico por 100 g de amostra. O sólido após a reação foi analisado por DRX e mostrou o mesmo padrão de difração do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

O sólido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi, então, testado em um reator pressurizado sob diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos para a esterificação metílica do ácido láurico estão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO COM O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  COMERCIAL, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDO LÁURICO, % DE CATALISADOR E TEMPERATURA DE REAÇÃO\*.

Experimento	RM <sup>a</sup>	CAT <sup>b</sup> (%)	T <sup>c</sup> (°C)	P <sup>d</sup> (bar)	Acidez <sup>e</sup>	Éster <sup>f</sup> (%)	Éster <sup>g</sup> (%)	ER <sup>h</sup> (%)
L1	2:1	2	140	5,5	15,45	84,19	85,72	±1,78 %
L2	2:1	5	140	6	14,54	85,12	85,98	±1,00 %
L3	4:1	2	140	4,5	9,67	90,10	91,43	±1,45 %
L4	6:1	1	140	7	17,45	83,14	84,33	±1,41 %
L5	6:1	2	100	3	62,35	36,80	37,10	±0,81 %
L6	6:1	2	120	4	35,45	63,73	64,53	±1,24 %
L7	6:1	2	140	6,5	10,62	90,13	91,76	±1,78 %
L8	6:1	3	140	6	11,55	88,18	89,55	±1,53 %
L9	6:1	5	140	5,5	19,21	81,34	82,50	±1,41 %
L10	6:1	10	140	7,5	7,38	92,45	93,75	±1,39 %
L11	10:1	3	140	8	16,19	84,43	85,57	±1,33 %
L12	20:1	5	140	10	25,91	74,79	76,21	±1,86 %
L13	30:1	10	140	10	32,48	68,76	69,77	±1,45 %

\*todos os experimentos foram realizados a 500 rpm por 2 horas;

<sup>a</sup>razão molar metanol:ácido láurico;

<sup>b</sup>porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido láurico utilizada;

<sup>c</sup>temperatura interna do reator, medida diretamente no meio de reação;

<sup>d</sup>pressão interna do reator;

<sup>e</sup>acidez do produto das reações expresso em g de ácido láurico por 100 g de amostra;

<sup>f</sup>porcentagem de éster obtida com base na acidez da amostra (item 3.2.5.3. Cálculos de Rendimento e Conversão, Eq. 2);

<sup>g</sup>porcentagem de éster obtido por CLAE-C18;

<sup>h</sup>erro relativo percentual (erro relativo multiplicado pelo fator 100) dos teores de monoésteres alquílicos produzidos, obtidos através do teor de acidez (item 3.2.6.2) ou por CLAE-C18 (item 3.2.6.3).

Os experimentos L5, L6 e L7 indicam que com o aumento da temperatura uma diminuição da acidez do produto final é observada, indicando a transformação do ácido láurico em laurato de metila e evidenciando que maiores temperaturas contribuem para uma melhoria no desempenho catalítico do sólido. Os experimentos

L1, L2, e L7 a L10 mostram que, quando uma mesma condição de razão molar metanol:ácido e temperatura são utilizadas, aumentado-se somente a quantidade de sólido catalítico, nenhum aumento significativo na porcentagem de conversão a monoéster é observada.

Os resultados dos experimentos L1, L3 e L7 também sugerem que um aumento do excesso de metanol no meio faz com que o equilíbrio químico seja deslocado em favor da formação dos monoésteres alquílicos, conforme mostram os experimentos L1, L3 e L7. No entanto, os resultados experimentais obtidos em L11, L12 e L13 sugerem que, para razões molares metanol:ácido e porcentagens de catalisador mais elevadas, existe um decréscimo na atividade catalítica que leva a baixos índices de conversão. As maiores taxas de conversão, superiores a 90 %, foram obtidas nos experimentos L3, L7 e L10, com destaque para os experimentos L3 e L7, nos quais foram empregadas as menores porcentagens de catalisador.

Após as reações, todos os sólidos foram recuperados, lavados e secos (lavados com uma solução de etanol absoluto:hexano 1:1 (v/v) e secos em estufa a 65 °C por 12 horas. Interessantemente, ambas as técnicas utilizadas, DRX e IVTF, revelaram mudanças estruturais drásticas no sólido catalítico, com os materiais reciclados apresentando um padrão de difração completamente diferente do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que iniciou a reação.

Os sólidos catalíticos recuperados foram analisados por DRX. Os difratogramas (Figura 15) revelaram que todos os sólidos apresentaram um padrão de difração típico de materiais lamelares. Para representar as mudanças estruturais ocorridas, foram

escolhidos os difratogramas dos experimentos L1, L3, L6, L9 e L11, uma vez que todos os difratogramas apresentaram o mesmo padrão (Cordeiro *et al.*, 2008).

Os carboxilatos de bismuto são geralmente sintetizados pela reação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  com ácidos monocarboxílicos apropriados ou por substituição de íons acetato no acetato de bismuto por outros tipos de carboxilatos. Yukhin *et al.* (2004) prepararam o oxohidroxolaurato de bismuto III e o caracterizaram pelas técnicas de DRX e IVTF. As análises de DRX mostraram, nos ângulos próximos de  $10^\circ$  para valores de  $2\theta$ , uma sequência de picos basais típicos de reflexões de Bragg para os planos basais 001. O padrão de difração encontrado era típico de carboxilatos de metais e revelaram a ordenação das lamelas dos íons do metal (cátions de bismuto) e o grupo carboxilato (ânions). Também foi observada uma grande região amorfa em valores de  $2\theta$  na faixa de  $23$  a  $32^\circ$ , referente à reflexão dos planos com índices (hkl), em que h ou k não são iguais a zero. Concluíram que esta região amorfa surge pela disposição distorcida das longas cadeias alifáticas dos carboxilatos, durante preparação do sólido.

Os difratogramas dos sólidos recuperados após as reações de esterificação metílica do ácido láurico (Figura 15) apresentaram padrões de difração muito semelhantes aos obtidos por Yukhin *et al.* (2004), somente com pequenos deslocamentos nos valores dos ângulos da sequência de picos basais, os quais foram todos próximos valores de  $2\theta$  iguais a  $4,72^\circ$ ,  $7,03^\circ$ ,  $9,36^\circ$  e  $11,66^\circ$ . Também foram observadas duas regiões amorfas entre  $23$  e  $31,77^\circ$  e entre  $53,04$  e  $59,69^\circ$  para valores de  $2\theta$ , além de dois picos de destaque em  $32,96$  e  $47,36^\circ$ .

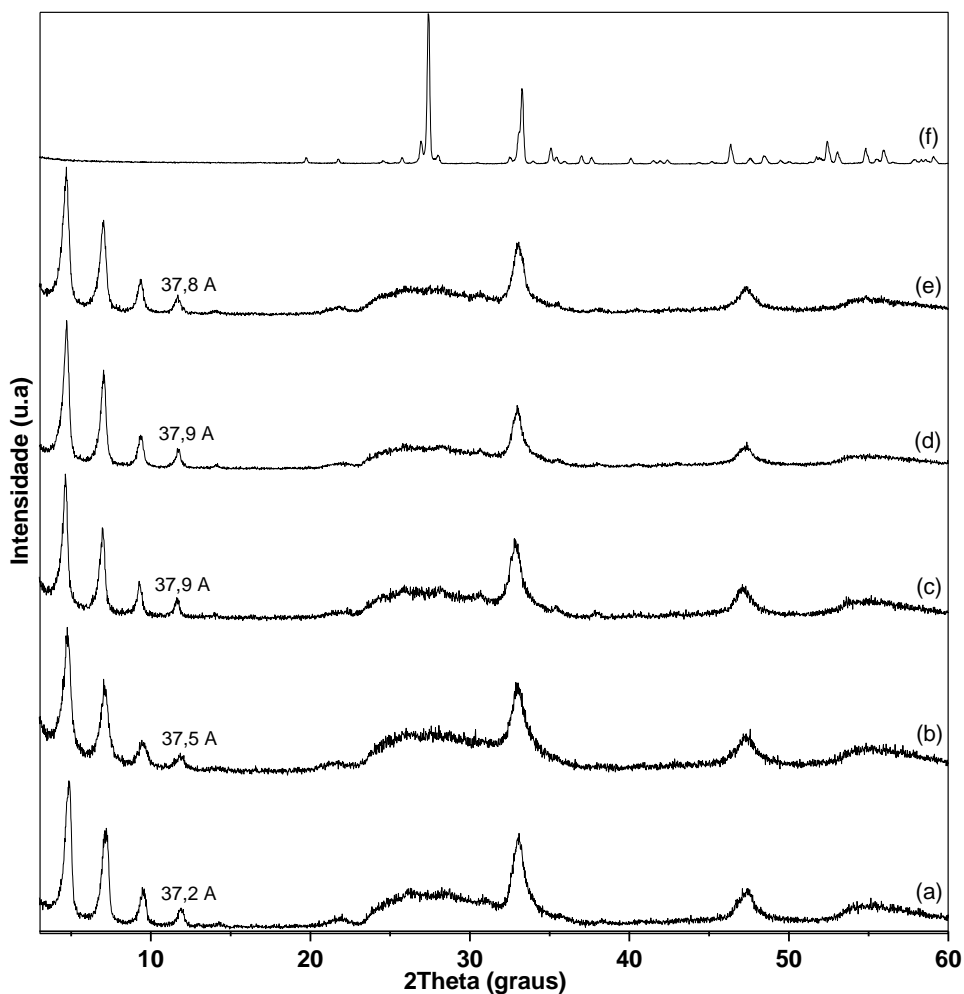


FIGURA 15 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) L1, (b) L3, (c) L6, (d) L9, (e) L11 (TABELA 5) E DO (f)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  QUE INICIOU A REAÇÃO.

Os valores de espaçamento basal dos sólidos analisados foram calculados pela Lei de Bragg e também estão apresentados na Figura 15 indicado logo acima do pico escolhido na sequência de picos basais para este cálculo.

Ao se analisar os difratogramas da Figura 15, considerando o pico em  $11,66^\circ$  como o quarto da sequência basal, ao ser calculado o espaçamento basal com base neste pico, foi obtido um valor de  $30,3 \text{ \AA}$ . Este valor de espaçamento basal é muito próximo ao valor de  $29,4 \text{ \AA}$  obtido para o composto lamelar laurato de zinco,

recentemente reportado por nosso grupo de pesquisa como catalisador na esterificação do ácido láurico (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Esta semelhança dos valores de espaçamento basal observados sugerem que quando o composto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é usado como catalisador na esterificação do ácido láurico um composto lamelar também é produzido, visto também ser formado o ânion do ácido no meio de reação. Considerando as diferenças entre os elementos zinco e bismuto, como um raio atômico maior para este elemento, é de se esperar que os carboxilatos obtidos apresentem seus espaçamentos basais ligeiramente diferentes de um e outro composto. Devido a isto, é esperado que os carboxilatos de bismuto apresentem um espaçamento basal maior que os dos materiais lamelares de zinco.

Ao se analisar a sequência de picos basais em valores de  $2\theta$   $4,72^\circ$ ,  $7,03^\circ$ ,  $9,36^\circ$  e  $11,66^\circ$ , verifica-se uma diferença entre os picos de  $2,31^\circ$ . Desta forma, se o primeiro pico detectável no difratograma em  $4,72^\circ$  for subtraído de  $2,31^\circ$ , chega-se a um valor próximo de  $2,41^\circ$  sugerindo uma sequência basal de picos. No entanto, isto não foi observado porque as análises de DRX começaram em  $3^\circ$  valores de  $2\theta$  (este critério será adotado nos cálculos a seguir). Desta forma, se o pico em  $11,66^\circ$  for considerado como o quinto pico da sequência basal, um espaçamento basal de  $37,9 \text{ \AA}$  é obtido pela Lei de Bragg, valor muito próximo ao valor de  $37,5 \text{ \AA}$  calculado por Yukhin *et al.* (2004) para o oxohidroxolaurato de bismuto III, sugerindo a possibilidade dos sólidos aqui obtidos tratarem-se de compostos lamelares semelhantes.

As análises no infravermelho com transformada de Fourier de todos os sólidos catalíticos recuperados (Figura 16) mostraram o mesmo perfil. Foram observadas bandas de deformações axiais e angulares envolvendo a ligação C-H em  $2850$ ,  $2918$ ,



2954 e 1467  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1529  $\text{cm}^{-1}$ , observou-se uma banda referente à deformação axial assimétrica de O-C-O<sup>-</sup> (ânions carboxilatos) e, em 1406  $\text{cm}^{-1}$ , a deformação axial simétrica deste mesmo grupo (YUKHIN *et al.*, 2004; CORDEIRO *et al.* 2008; WYPYCH *et al.*, 2005).

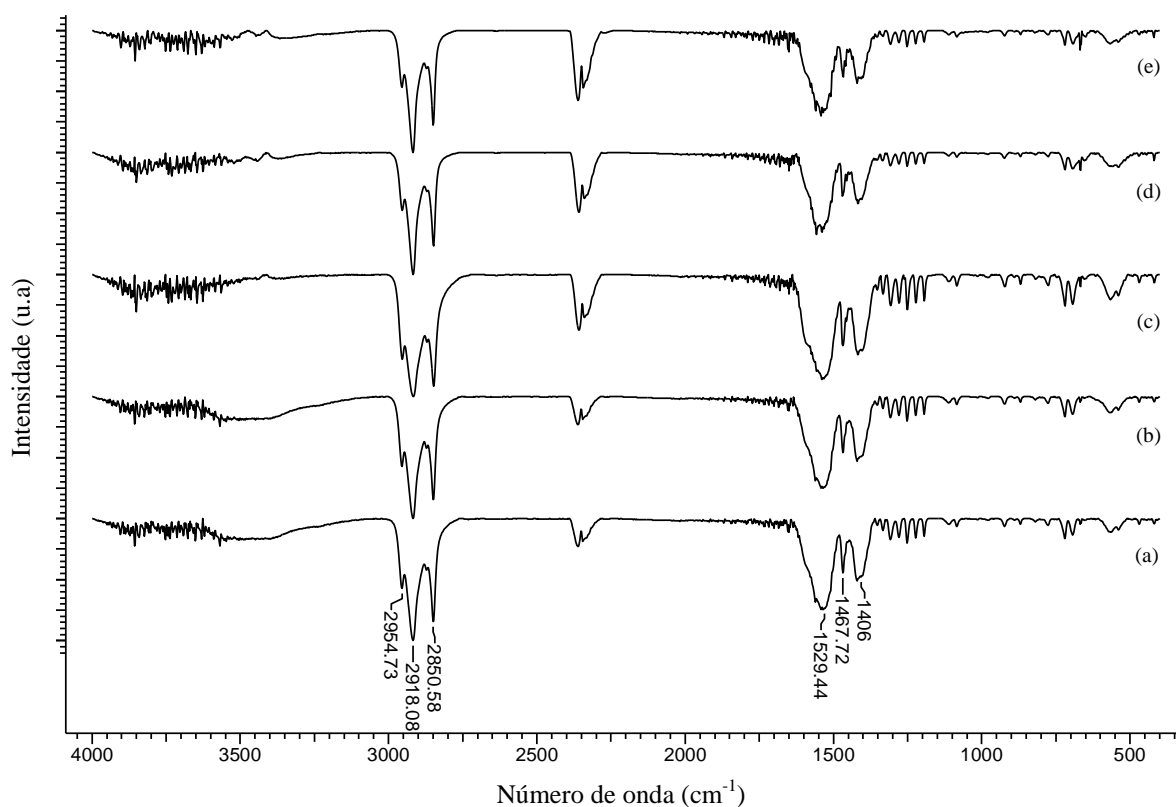


FIGURA 16 - ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) L1, (b) L3, (c) L6, (d) L9 E (e) L11.

As técnicas de DRX e IVTF revelaram que, independentemente das condições de reação, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sofreu mudanças estruturais que levaram possivelmente à formação *in situ* de um composto lamelar, supostamente laurato de bismuto, sendo este provavelmente responsável pela atividade catalítica.

### 4.6.3. Esterificação do Ácido Esteárico

Foram realizados duas reações de esterificação do ácido esteárico (97,14 g de ácido esteárico por 100 g de amostra - AME), nas mesmas condições de reação empregadas para os experimentos L7 e L11 (Tabela 5). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 - RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  COMERCIAL, VARIANDO-SE A RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDO E % DE CATALISADOR\*.

Experimento	RM <sup>a</sup>	CAT (%) <sup>b</sup>	T (°C) <sup>c</sup>	P (bar) <sup>d</sup>	Acidez <sup>e</sup>	Éster %
E1	6:1	2	140	9	14,05	85,54
E2	10:1	3	140	6	25,72	73,52

\*todos os experimentos foram realizados a 500 rpm por 2 horas;

<sup>a</sup>razão molar metanol:ácido esteárico;

<sup>b</sup>porcentagem de catalisador em relação à massa de ácido esteárico utilizada;

<sup>c</sup>temperatura interna do reator, medida diretamente no meio de reação;

<sup>d</sup>pressão interna do reator;

<sup>e</sup>acidez do produto das reações expresso em g de ácido esteárico por 100 g de amostra.

Para ambos os experimentos E1 e E2, houve valores de conversões menores que os valores obtidos nos experimentos L7 e L11, evidenciando que, nas mesmas condições de reação, o sólido apresenta um melhor resultado catalítico para o ácido láurico. Considerando que o ácido esteárico (C 18:0) possui 6 átomos de carbono a mais que o ácido láurico (C 12:0) (Figura 14), o aumento da cadeia hidrofóbica pode estar relacionado ao resultado apresentado pelo catalisador.

Os sólidos recuperados, lavados e secos após as reações de esterificação metílica do ácido esteárico foram também caracterizados por DRX e IVTF (Figura 17). Novamente, ambas as técnicas revelaram a ocorrência de mudanças nos sólidos

após a catálise. Um padrão de difração semelhante aos dos sólidos obtidos após a esterificação metílica do ácido láurico (Figura 15) foi obtido.

Ao analisar os difratogramas, é possível observar uma sequência de picos basais em valores de  $2\theta$  de  $3,57^\circ$ ,  $5,26^\circ$ ,  $7,05^\circ$  e  $8,75^\circ$ , além de três regiões amorfas, uma menor entre  $20,15^\circ$  e  $22,50^\circ$  e duas maiores entre  $23,12^\circ$  e  $31,66^\circ$  e entre  $53,28^\circ$  e  $59,07^\circ$  (YUKHIN *et al.*, 2004). Também foram observados dois picos de destaque em  $32,99^\circ$  e  $47,10^\circ$  de valores de  $2\theta$ .

Os espaçamentos basais foram calculados de acordo com a Lei de Bragg, considerando a existência de um pico da sequência basal próximo de  $1,85^\circ$  de valores de  $2\theta$  que não pode ser detectado na medida experimental. Tal premissa caracterizou o pico em  $8,75^\circ$  como sendo o quinto desta sequência, e, a partir dele, a distância basal de  $50,5 \text{ \AA}$  foi calculada. Este valor é muito próximo ao valor obtido por Minina *et al.* (2003) para o oxohidroxoestearato de bismuto III (igual a de  $51 \text{ \AA}$ ), sugerindo que o composto recuperado após a catálise é muito semelhante ao reportado por estes autores.

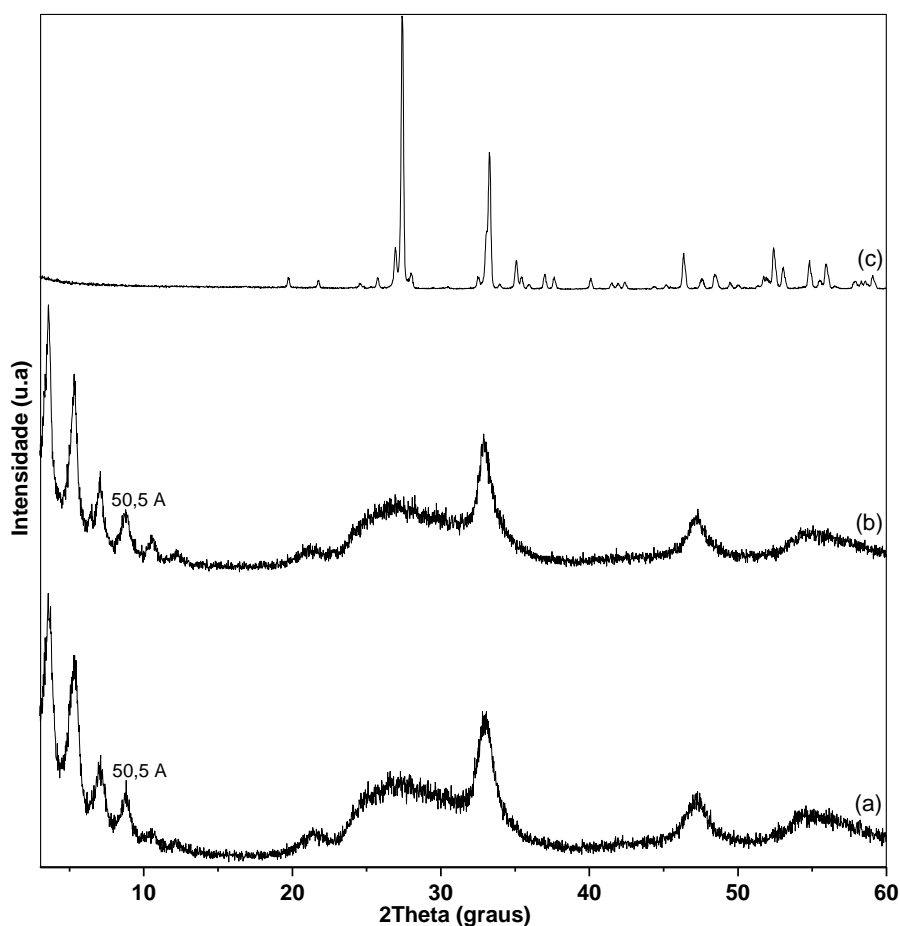


FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) E1, (b) E2 E DO (c)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  QUE INICIOU A REAÇÃO.

As análises por IVTF dos dois sólidos obtidos após a reação com o ácido esteárico revelou que ambos apresentaram o mesmo perfil já observado com os sólidos obtidos na catálise com o ácido láurico. As quatro bandas centradas em 2848, 2916, 2954 e  $1469\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às deformações axiais e angulares da ligação C-H em  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Em  $1539\text{ cm}^{-1}$ , verifica-se uma banda referente à deformação axial assimétrica de  $\text{O-C-O}^-$  (ânions carboxilatos) e, em  $1406\text{ cm}^{-1}$ , a deformação axial simétrica deste mesmo grupo (Figura 18) (YUKHIN *et al.*, 2004; WYPYCH *et al.*, 2005; CORDEIRO *et al.* 2008).

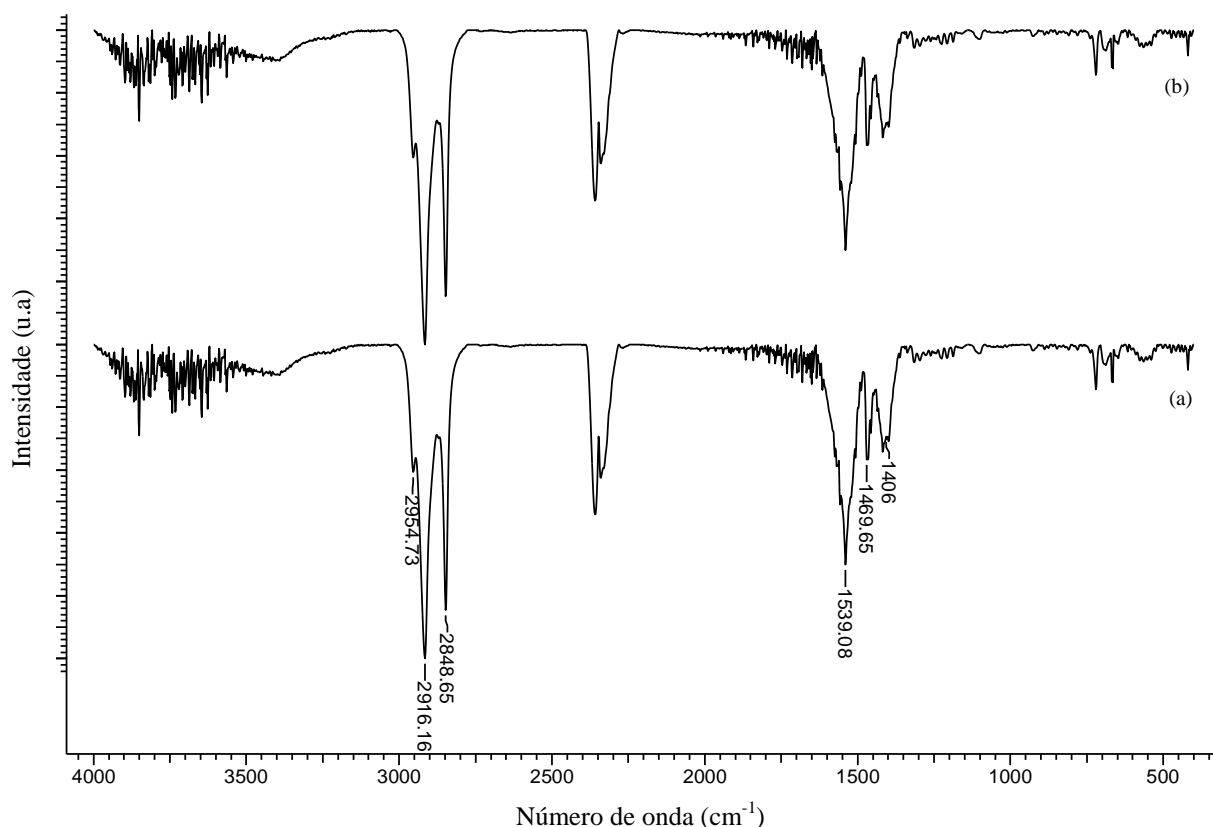


FIGURA 18 - ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS RECUPERADOS DOS EXPERIMENTOS (a) E1 E (b) E2.

#### 4.6.4. Esterificação da Mistura de Ácidos Graxos Livres

##### 4.6.4.1. Caracterização por CG

O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  comercial também foi testado na esterificação metílica da mistura de ácidos graxos livres, a qual foi previamente caracterizada por cromatografia capilar. O resultado da análise cromatográfica revelou que a mistura de ácidos graxos, adquirida inicialmente como ácido oléico P.A. da marca Synth<sup>®</sup>, era na verdade constituído por uma mistura de ácidos graxos predominantemente monoinsaturados (70,63 %), com o ácido oléico perfazendo 62,42 % da composição (Tabelas 7 e 8). Esta mistura de ácidos graxos, anteriormente nomeada como ácido oléico, será denominada mistura de ácidos graxos livres (MISTURA AGL).

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO PERCENTUAL EM ÁCIDOS GRAXOS DA MISTURA AGL\*.

Ácidos graxos	% (m/m)
C 12:0 Láurico	0,39
C 14:0 Mirístico	5,37
C 15:0 Pentadecanóico	0,53
C 16:0 Palmítico	5,96
C 17:0 Heptadecanóico	0,28
C 18:0 Esteárico	2,03
C 14:1 Meristoléico	1,5
C 16:1 Palmitoleico	5,08
C 17:1 Heptadecanóico	1,12
C 18:1 $n$ 9 $c$ Oléico	62,42
C 18:1 $n$ -9 Elaídico	2,25
C 18:2 $n$ 6 $c$ Linoléico	7,46
C 18:3 $n$ 3 Linolênico	0,52
C 20:1 Eicoseinóico	0,51
Não identificados	0,07
Outros	4,40

Ácidos graxos identificados em porcentagem inferior a 0,01 (m/m) não foram considerados.

TABELA 8 – TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS PRESENTES NA MISTURA AGL.

Composição dos ácidos graxos	% (m/m)
Saturados	14,70
Monoinsaturados	70,63
Poliinsaturados	7,96
Isômeros Trans (totais)	2,24
Não identificados	0,07
Outros	4,40

#### **4.6.4.2. Esterificação Metílica da Mistura AGL**

O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foi testado como catalisador para a esterificação metílica da mistura AGL, a qual apresentou uma acidez inicial de 97,04 g de ácido oléico por 100 g de amostra (AMM). A reação catalítica de esterificação foi conduzida nas condições de razão molar metanol:ácido de 6:1, 2 % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em relação à massa de ácido, 140 °C, 500 rpm e 7 bar por 2 horas. Foi obtido um produto com acidez de 7,57 g de ácido oléico por 100 g de amostra, que é equivalente a mais de 92 % de éster na composição da amostra (Item 3.2.5.3). Comparando-se este resultado com os obtidos nos experimentos L7 e E1 (Tabelas 5 e 6) e, realizados nas mesmas condições de reação, o valor de 7,57 g de ácido graxo em 100 g de amostra evidencia uma resposta catalítica mais eficiente para materiais de maior índice de insaturação. Vale ressaltar que a queda na conversão, observada quando se aumentou a cadeia hidrofóbica de 12 (ácido láurico) para 16 átomos de carbono (ácido esteárico), não foi constatada quando este aumento esteve acompanhado da presença de insaturações (mistura AGL).

#### **4.6.4.3. Planejamento Fatorial (PF) $2^3$ com a Mistura AGL**

O teor de monoésteres alquílicos nas amostras obtidas a partir do PF, também foi medido com base na metodologia descrita no item 3.2.5.3 de Material e Métodos. A mistura AGL apresentou uma acidez de 97,04 g de ácido oléico por 100 g de amostra e este resultado foi utilizado para o cálculo da porcentagem de ésteres, cujos valores encontram-se registrados na Tabela 9.

Ao se analisar os resultados obtidos com o PF, verifica-se que a temperatura foi a variável mais significativa do sistema, apresentando o efeito positivo mais

pronunciado e evidenciando que o seu aumento fez com o teor de monoésteres alquílicos aumentasse de maneira muito significativa, como pode ser observado nos experimentos O2, O8, O10 e O11.

De forma mais modesta, mas também importante, a variável relativa à porcentagem de catalisador, sempre em relação à massa de ácidos graxos, também apresentou um efeito positivo, como mostram os experimentos O3, O9, O10 e O11. Por outro lado, a variável razão molar metanol:ácido graxo se apresentou na forma de um efeito negativo bastante pronunciado, mostrando que, para excessos molares de metanol, a formação dos produtos da reação ficam comprometidos, conforme os resultados dos experimentos O4, O8 e O9. Estas interações estão demonstradas na Figura 19.

Os sólidos resultantes de todas as reações foram caracterizados pelas técnicas de DRX e IVTF. Ambas as técnicas, a exemplo do que ocorreu quando com os ácidos láurico e esteárico foram utilizados na catálise, revelaram mudanças estruturais no sólido recuperado se comparado ao  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de origem.



TABELA 9 - RESULTADOS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DA MISTURA AGL COM O  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  COMERCIAL, EMPREGANDO-SE UM PF 2<sup>3</sup> COM AS VARIÁVEIS RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDOS, % DE CATALISADOR E TEMPERATURA\*.

Exp.	RM <sup>a</sup>	CAT	T	RM	CAT %	T (°C)	P (bar)	Acidez	Éster %
O1	-1	-1	-1	2:1	1	100	3	65,76	32,23
O2	-1	-1	+1	2:1	1	140	5	17,23	82,24
O3	-1	+1	-1	2:1	5	100	2,5	49,94	48,54
O4	+1	-1	-1	10:1	1	100	4	83,53	13,92
O5	0	0	0	6:1	3	120	5	23,39	75,89
O6	0	0	0	6:1	3	120	6	21,79	77,54
O7	0	0	0	6:1	3	120	4	23,30	76,00
O8	+1	-1	+1	10:1	1	140	9	21,50	77,84
O9	+1	+1	-1	10:1	5	100	3,5	74,31	23,42
O10	-1	+1	+1	2:1	5	140	5,5	8,65	91,10
O11	+1	+1	+1	10:1	5	140	8,5	10,13	89,56

\*Mesmas abreviações e condições de reação descritas na Tabela 5, com exceção de que a temperatura empregada no ponto inferior foi de 100 °C e no superior de 140 °C.

<sup>a</sup> -1: corresponde ao limite inferior, +1: ao limite superior e 0 ao ponto central.

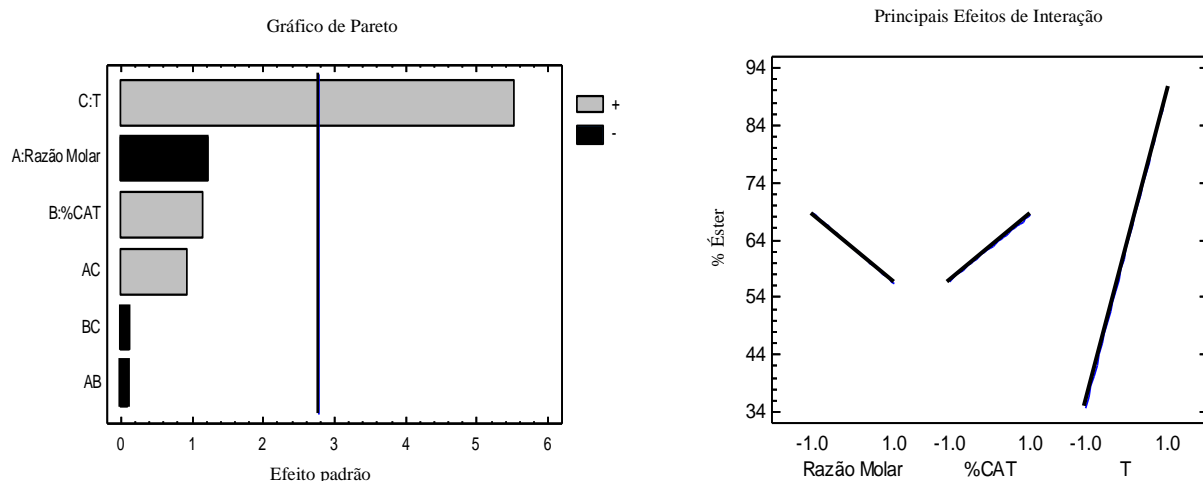


FIGURA 19 - EFEITOS E INTERAÇÕES DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA (T), RAZÃO MOLAR METANOL:ÁCIDOS GRAXOS (RM) E % DE CATALISADOR (% CAT), SOBRE A CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM MONOÉSTERES ALQUÍLICOS.

Os difratogramas dos sólidos recuperados após as reações de esterificação metílica da mistura AGL (Figura 20), apresentou o mesmo padrão observado com os sólidos recuperados na catálise com os ácidos láurico e esteárico, assim como ao padrão reportado por Yukhin *et al.* (2004) para o sólido oxohidroxolaurato de bismuto III. Em todos os difratogramas, foi possível observar picos mal definidos e largos, sugerindo que os materiais apresentam uma baixa cristalinidade ou pequeno tamanho de partícula (SÁNCHEZ-MUÑOZ *et al.*, 2002).

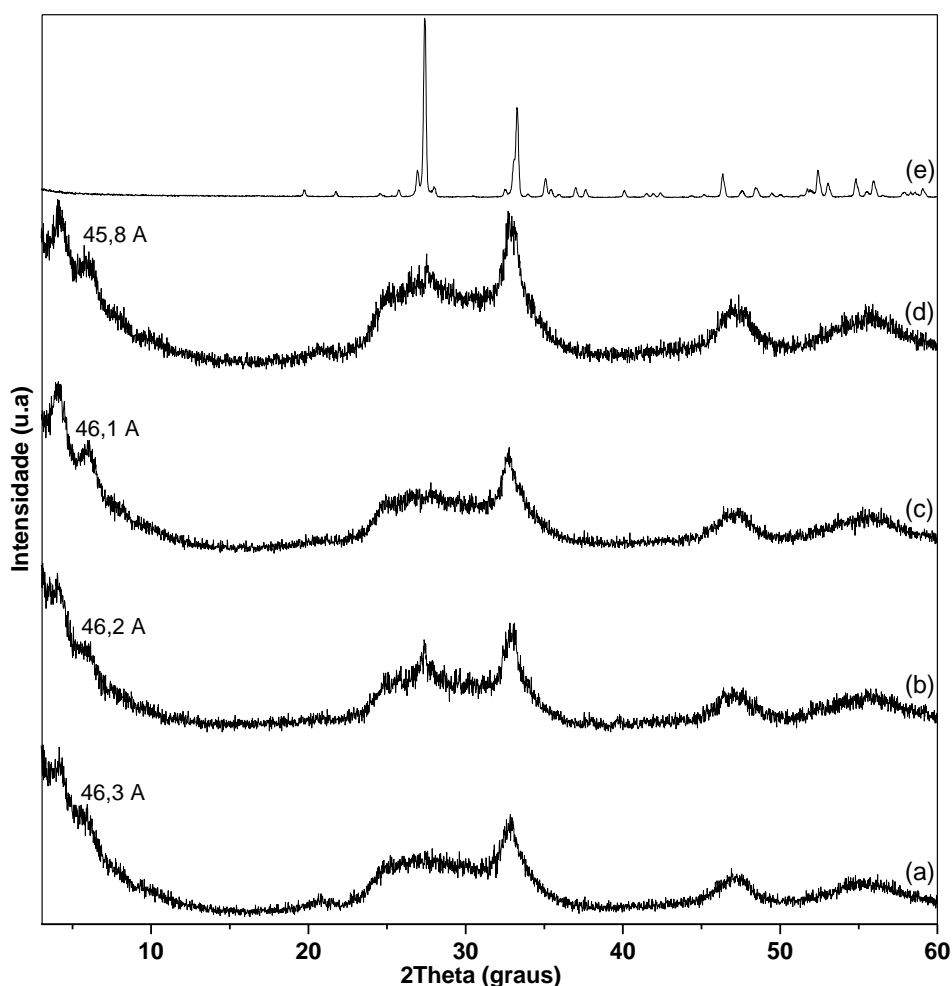


FIGURA 20 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) O<sub>2</sub>, (b) O<sub>8</sub>, (c) O<sub>10</sub>, (d) O<sub>11</sub> E DO (e) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> QUE INICIOU A REAÇÃO.

Na região de valores baixos de  $2\theta$  dos difratogramas, dois picos foram observados em  $4,01^\circ$  e  $5,83^\circ$ , indicando a presença de uma sequência de picos basais. Entre  $23,51^\circ$  e  $31,60^\circ$ , uma longa região amorfa foi observada, referente à reflexão dos planos com índices (hkl), em que h ou k não são iguais a zero. Tal observação sugere uma disposição distorcida das longas cadeias alifáticas dos carboxilatos, durante a sua síntese *in situ* (YUKHIN *et al.*, 2004). Também foram observados dois picos de destaque em  $32,90^\circ$  e  $47,05^\circ$  de  $2\theta$  e mais uma região amorfa entre  $51,47^\circ$  e  $59,52^\circ$  de  $2\theta$ .

O espaçamento basal foi calculado segundo a Lei de Bragg, considerando a existência de um pico da sequência basal próximo de  $2,18^\circ$  de  $2\theta$  e uma diferença de  $1,83^\circ$  entre os picos que aparecem no difratograma. Assim, ao se considerar o pico em  $5,83^\circ$  como sendo o terceiro da sequência, um espaçamento basal de  $46,1 \text{ \AA}$  foi calculado para o sólido lamelar analisado.

Os espectros de IVTF novamente apresentaram o mesmo perfil típico de carboxilatos, já observado anteriormente. Nos espectros, foi possível observar três bandas centradas em  $2848$ ,  $2920$  e  $1463 \text{ cm}^{-1}$ , referentes às deformações axiais e angulares envolvendo a ligação C-H. Em  $1539 \text{ cm}^{-1}$ , verifica-se a presença de uma banda referente à deformação axial assimétrica de O-C-O<sup>-</sup> (ânions carboxilato) e, em  $1411 \text{ cm}^{-1}$ , à deformação axial simétrica deste mesmo grupo (Figura 21) (YUKHIN *et al.*, 2004; WYPYCH *et al.*, 2005; CORDEIRO *et al.* 2008).

Os resultados obtidos novamente sugerem possível geração *in situ* de carboxilatos de bismuto durante a reação de esterificação metílica da mistura de ácidos graxos empregada, gerando produtos com mais de 91 % de ésteres metílicos. Esta

mistura de composição química complexa, com mais de 39 componentes, aproxima-se de uma matéria-prima de composição real, como as borras ácidas do refino de óleos vegetais.

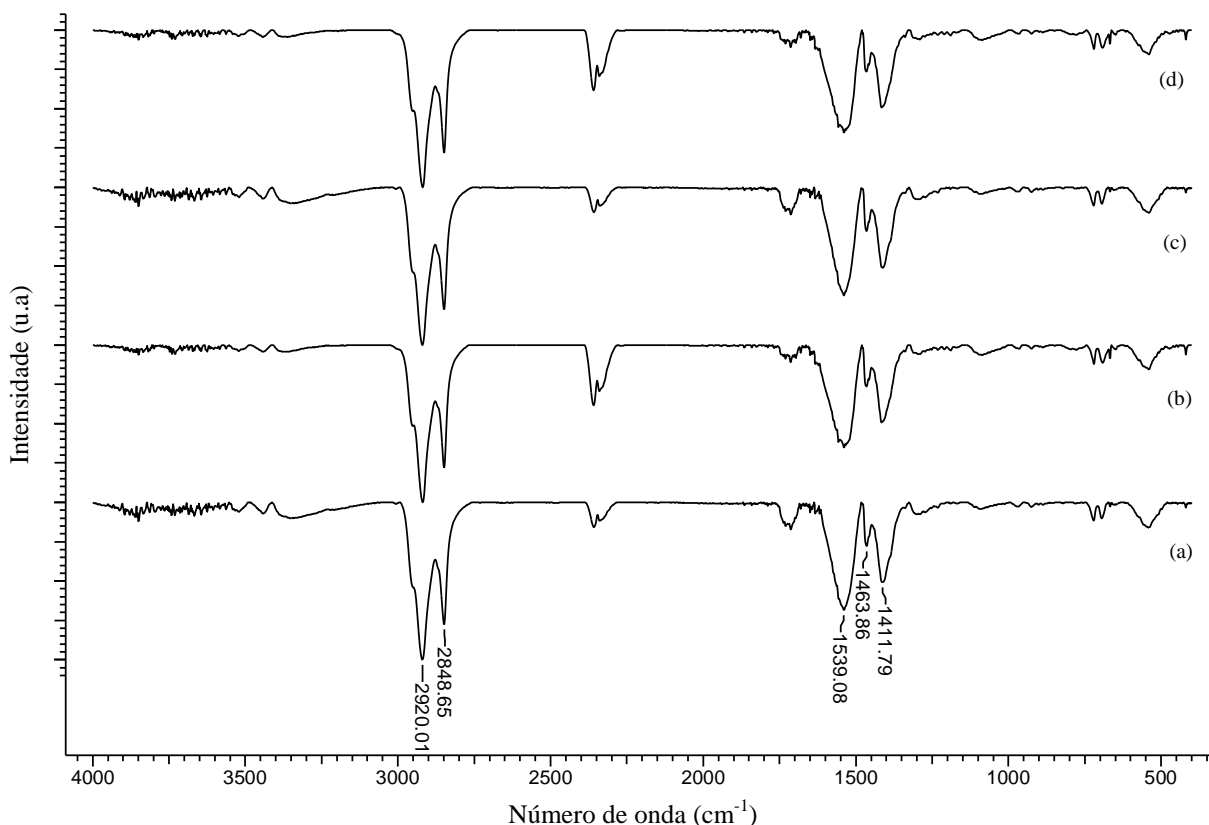


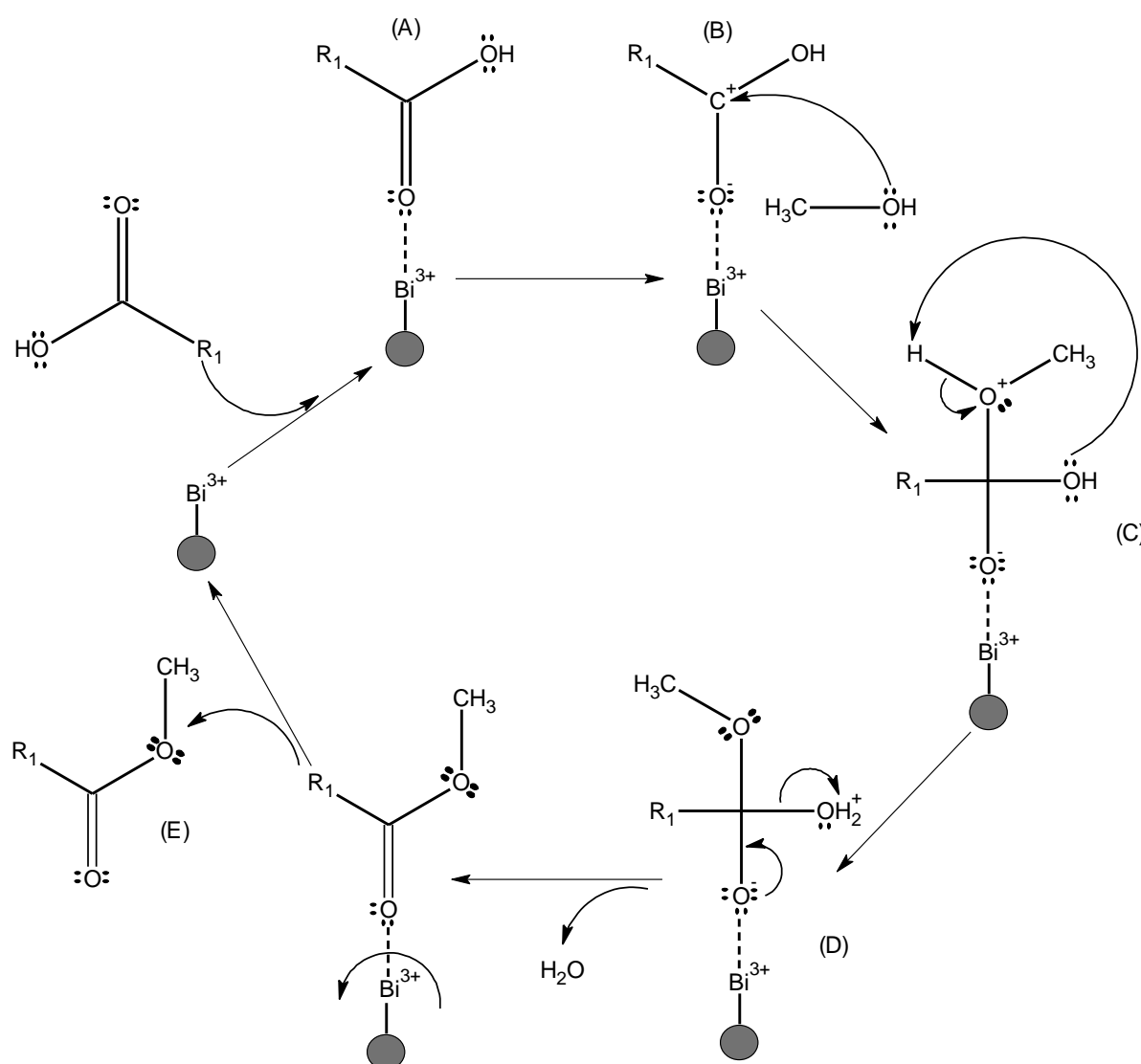
FIGURA 21 - ESPECTROS DE IVTF DOS SÓLIDOS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS (a) O2, (b) O8, (c) O10 E (d) O11.

#### 4.6.4.4. Proposta de Mecanismo para a Esterificação dos Ácidos Graxos Catalisada por Materiais Lamelares à Base de Bismuto

O mecanismo proposto para a esterificação de ácidos graxos, catalisada pelos carboxilatos de bismuto, foi baseado no modelo Langmuir-Hinshelwood (Figura 22).

Inicialmente, os ácidos graxos livres adsorvem na superfície do catalisador sólido, por meio da interação do oxigênio carbonílico com o  $\text{Bi}^{3+}$  (A), que age como

um sítio ácido de Lewis, formando assim um carbocátion (B). Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico do metanol no carbocátion formado, produzindo um intermediário tetraédrico (C) que, após sofrer rearranjo, elimina uma molécula de água (D) com posterior formação de um mol de monoéster metílico (E). Finalmente, estes produtos, que permanecem temporariamente adsorvidos no catalisador, são liberados no meio de reação em uma última etapa de dessorção.



$R_1$ : Grupo alquil do ácido graxo

FIGURA 22 - PROPOSTA DO MECANISMO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR CARBOXILATOS DE BISMUTO (CORDEIRO, 2008; YAN; SALLEY; SIMON, 2009).

Este mecanismo é análogo ao proposto para a esterificação de ácidos graxos catalisada por carboxilatos de zinco ou por óxidos mistos de zinco e lantânio ( $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ ), conforme relatado por Cordeiro (2008) e Yan; Salley; Simon (2009), respectivamente.

#### 4.6.4.5. Estudos de Reuso do Catalisador

Partindo-se do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , foram realizados quatro ensaios de reuso, na melhor condição de reação fornecida pelo PF (Experimento O10). Foram empregadas razão molar metanol:ácido graxo de 2:1, 5 % de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em relação à massa da mistura AGL, taxa de agitação de 500 rpm e 140 °C por 2 horas. Os resultados encontram-se na Figura 23.

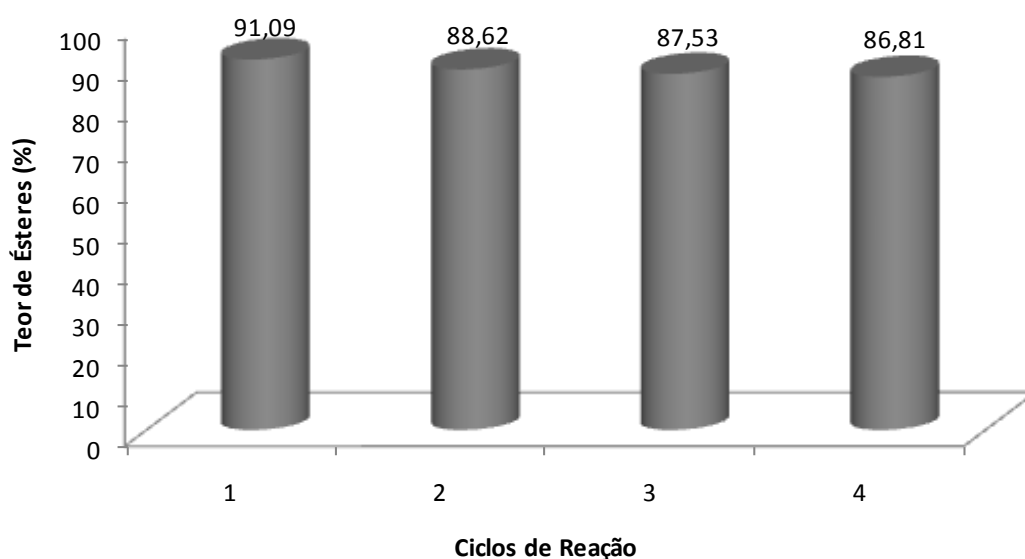


FIGURA 23 - RESULTADOS OBTIDOS COM O REUSO DO CATALISADOR EM QUATRO CICLOS DE REAÇÃO.

Os resultados obtidos mostram que a atividade catalítica do sólido foi mantida após cada ciclo de reação, indicando que mais ciclos poderiam ter sido realizados o último reuso. Ao serem analisados por DRX, foram observadas, após o primeiro ciclo de reação, as mesmas mudanças estruturais já vistas e discutidas na Figura 20. Este padrão de difração permaneceu nos ciclos subseqüentes, conforme mostra a Figura 24.

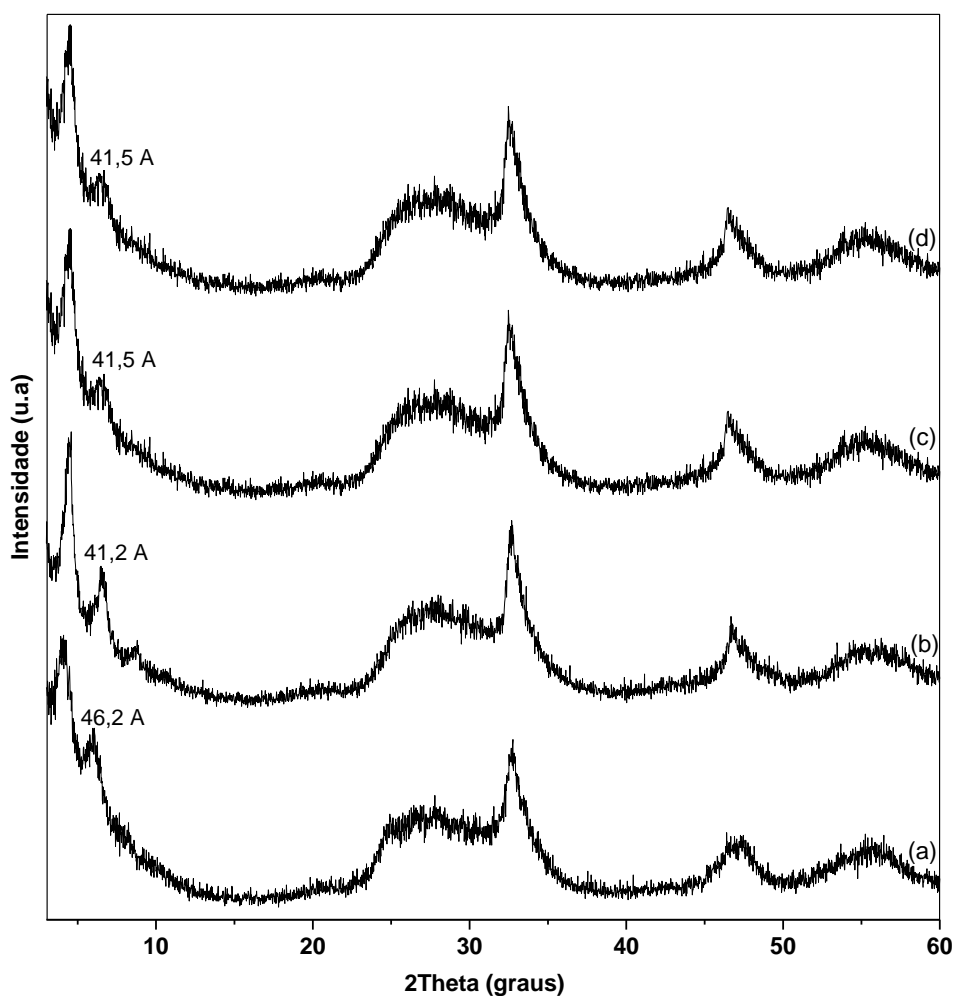


FIGURA 24 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CATALISADOR APÓS O PRIMEIRO (a), SEGUNDO (b), TERCEIRO (c) E QUARTO (d) REUSOS.

Os valores de espaçamento basal, calculados pela Lei de Bragg, demonstraram que, após o primeiro ciclo de reação, o sólido apresentou um espaçamento basal de

46,2 Å. Já a partir de seu reuso, este espaçamento diminuiu para valores próximos de 41,3 Å. Estes quatro sólidos também foram analisados por IVTF e os espectros obtidos apresentaram as mesmas bandas já observadas na Figura 21, permanecendo o mesmo perfil em todas as análises conforme demonstrado na Figura 25.

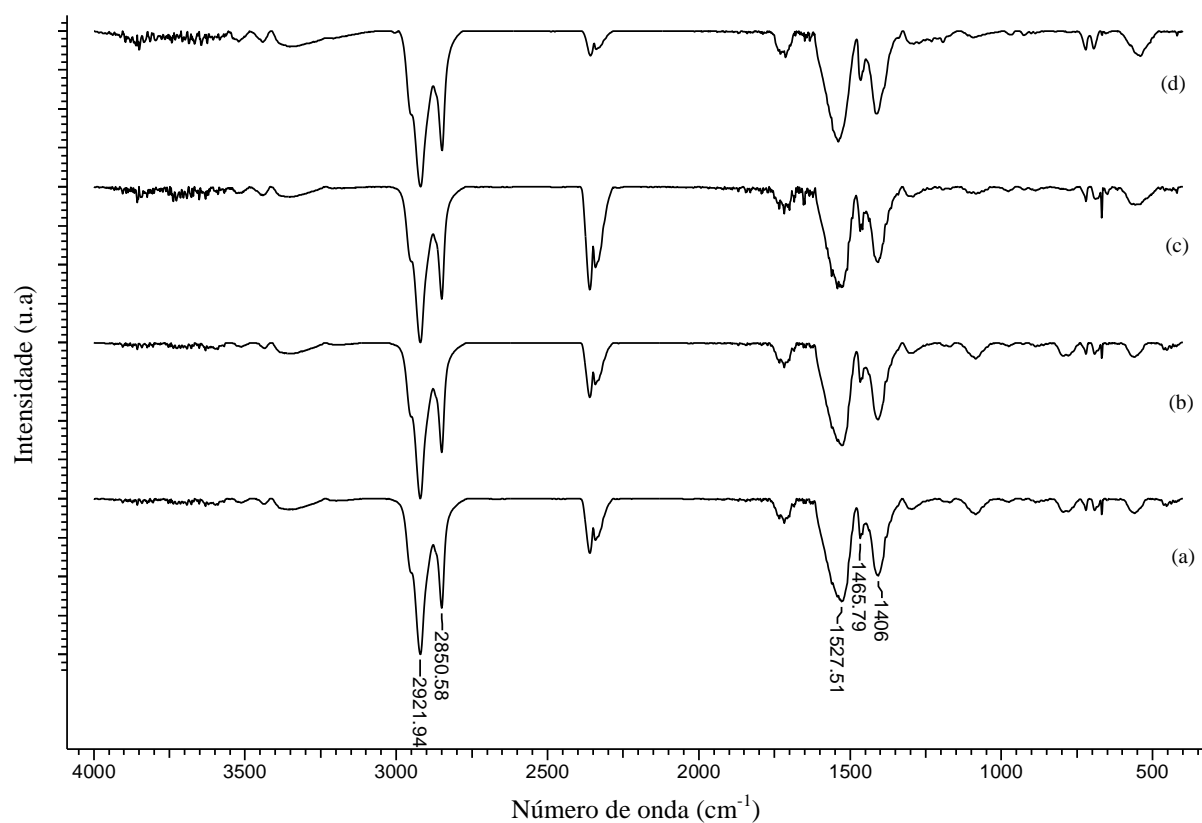


FIGURA 25 - ESPECTROS DE IVTF DO SÓLIDO CATALÍTICO APÓS 4 CICLOS DE REAÇÃO.



## 5. CONCLUSÃO

A produção de biodiesel tem evoluído muito nestes últimos anos, mas a grande maioria dos processos continuam sendo baseados na transesterificação alcalina em meio homogêneo, com a purificação do biodiesel e de seus co-produtos sendo onerosa e complexa, particularmente em termos ambientais. Os catalisadores heterogêneos têm sido amplamente investigados, pois podem ser normalmente recuperados com facilidade e reciclados, facilitando os processos de purificação e gerando um biodiesel e uma fração glicérica mais puros.

No presente trabalho, o sólido bismutato de sódio ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bem como os sólidos resultantes do seu aquecimento a  $280\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{NaBiO}_3$ ) ou a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ ), se mostraram catalisadores em potencial para reações de transesterificação do óleo de soja. No entanto, a constatação da perda de sódio durante a reação de transesterificação, devido à formação de compostos de sódio solúveis no meio de reação, fez com o sólido fosse desativado, sendo a possível formação de metóxido de sódio ( $\text{NaOCH}_3$ ) responsável pela atividade catalítica, caracterizando assim um processo de catálise homogênea.

Na literatura, poucos trabalhos se preocupam com a utilização de métodos analíticos complementares para justificar a desativação dos catalisadores ou a ocorrência de eventuais transformações químicas que estes possam ter sofrido, de modo a verificar se a catálise não possa estar associada a espécies facilmente lixiviáveis da estrutura química. A abordagem realizada neste estudo revela a necessidade da investigação minuciosa sobre a real natureza da atividade de sólidos catalisadores estudados para produção de monoésteres alquílicos (biodiesel) em meio

heterogêneo, evitando o erro de se atribuir resultados preliminares, que se mostravam muito promissores, a processos puramente heterogêneos.

Diferentemente de outros óxidos descritos na literatura, o óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) não foi ativo na alcoólise dos óleos de soja e palma, o que motivou a sua investigação em reações de esterificação metílica dos ácidos láurico, esteárico e uma mistura complexa de ácidos graxos.

Em todos os experimentos de reações de esterificação, independentemente do ácido graxo utilizado, foram constatadas mudanças estruturais no  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  que levaram à formação de carboxilatos de bismuto, sendo a estes atribuída a real atividade catalítica observada.

Para o ácido láurico, os melhores rendimentos ocorreram em 2 horas de reação a 140 °C, 500 rpm, razão molar metanol:ácido de 6:1, 7,5 bar e 10 % em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , resultando um teor de éster de 92,45 %. Para o ácido esteárico, teores de éster de 85,54 % foram obtidos com razão molar metanol:ácido de 6:1, 9 bar e 2 % em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Já para a mistura de ácidos graxos, as melhores condições de reação foram decorrentes do emprego de razão molar metanol:ácido de 6:1, 7 bar e 2 % em massa de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , resultando teores de ésteres de 92,20 %.

Observou-se, ainda, que a atividade catalítica do sólido diminui para ácidos graxos saturados, à medida que se aumenta o tamanho da cadeia hidrofóbica. Por outro lado, este decréscimo na conversão em monoésteres alquílicos não ocorre quando o aumento da cadeia carbônica do ácido graxo está associado à presença de pelo menos uma insaturação, como verificado ao se utilizar a mistura de ácidos graxos constituída majoritariamente (62,42 %) por ácido oléico.

Devido a uma alta conversão em éster com a mistura de ácidos graxos, escolheu-se esta para a otimização dos parâmetros de reação, que demonstrou que a temperatura tem uma grande influência na atividade catalítica, seguida de forma mais modesta pela porcentagem de catalisador, enquanto que a razão molar metanol:ácidos graxos apresentou um efeito negativo na conversão dos ácidos graxos em monoésteres alquílicos, diferentemente do que seria esperado para reações em meio homogêneo, onde um aumento da razão molar e porcentagem de catalisador deslocam o equilíbrio em favor da formação dos produtos.

A partir dos resultados obtidos foi comprovada a transformação de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  em carboxilatos de bismuto, aos quais foi atribuída a verdadeira atividade catalítica, comprovando o seu potencial para a produção de monoésteres alquílicos a partir de matérias-primas de alta acidez.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIROLDI, C. ALCÓXIDOS COMO PRECURSORES NA SÍNTESE DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DO PROCESSO SOL-GEL. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84-88, 2004.
- AKELAH, A.; SHERRINGTON, D. C. Application of Functionalized Polymers in Organic Synthesis. **Chemical Reviews**, v. 81, n. 6, 557-587, 1981.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 02/04/2009.
- AURIVILLIUS, B. X-Ray Studies on Sodium Metabismuthate. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 9, n. 7, p. 1219-1221, 1955. Referência fornecida banco de dados PCPDFWIN Version 2.2, June 2001, Copyright 2001, JCPDS-ICDD, do difratômetro Shimadzu XRD-6000.
- BATTLE, P. D.; CATTOW, C. R. A.; DRENNAN, J.; MURRAY, A. D. The structural properties of the oxygen conducting  $\delta$  phase of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 16, n. 17, p. L561-L566, 1983.
- BIODIESEL PROPICIA GANHO DE QUASE US\$ 1 BI DA BALANÇA COMERCIAL. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/biodiesel-propicia-ganho-us1bi-balanca-comercial-21-01-09.htm>>. Acesso em: 02/04/2009.
- BYRDWELL, W. C.; NEFF, W. E. Non-volatile products of triolein produced at frying temperatures characterized using liquid chromatography with online mass

spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 852, p. 417-432, 1999.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429–1436, 2001.

CÂMARA, G. M. S., **Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. In: Câmara, G.M.S. & Heiffig, L.S. (coord.): **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**, p.123–153, 2006.

CÂMARA, G. M. S. **BIODIESEL BRASIL - ESTADO ATUAL DA ARTE**. Disponível em: <[http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel\\_brasil.pdf](http://www.cib.org.br/pdf/biodiesel_brasil.pdf)>. Acesso em: 02/04/2009.

CANACKI, M; VAN GERPEN, J. Biodiesel Production Via Acid Catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203-1210, 1999.

CASTRO NETO, M. **Hidroesterificação: tecnologia de segunda geração na produção de Biodiesel**. Disponível em: <<http://biocombustiveis-brasil.blogspot.com/2008/05/hidroesterificacao-tecnologia-de-segunda.html>>. Acesso em: 03/04/2009.

CHEMSEDDINE, R.; AUDINOS, R. Use of ion-exchange membranes in a reactor for esterification of oleic acid and methanol at room temperature. **Journal of Membrane Science**, v. 115, p. 77-84, 1996.

CORDEIRO, C. S. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO PARA UTILIZAÇÃO EM MOTORES DO CICLO-DIESEL**. 99 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 2140-2143, 2008.

CORDEIRO, C. S. **COMPOSTOS LAMELARES COMO CATALISADORES EM REAÇÕES DE (TRANS)ESTERIFICAÇÃO (M)ETÍLICA**. 167 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO<sub>2</sub> emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 204-211, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO AO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURAS. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 3, p. 6-20, 2008.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, 207–217, 2008.

DOMINGOS, A. K.; SAAD, E. B.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1837-1845, 2008.

FELIZARDO, P. M. G. **Produção de Biodiesel A Partir de Óleos Usados de Fritura**. Lisboa, 2003. 113 p. Relatório de Estágio. Disponível em: <<http://www.netresiduos.com/cir/relatorios/RelaEstaBiodiesel.pdf>>. Acesso em: 02/04/2009.

FOLHA ON LINE – MUNDO – POPULAÇÃO MUNDIAL POPULAÇÃO MUNDIAL SUPERARÁ 9,2 BILHÕES EM 2050, ESTIMA ONU. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo/ult94u373836.shtml>>. Acesso em: 02/04/2009.

FREITAS, R. C. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 3, p. 34-37, 2008.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 721-723, 2004.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317–326, 2007.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B., COELHO, S. T. **BIOENERGIA NO ESTADO DE SÃO PAULO: SITUAÇÃO ATUAL, PERSPECTIVAS, BARREIRAS E PROPOSTAS**. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008. Disponível em:

<[http://www.desenvolvimento.sp.gov.br/noticias//files/livro\\_bioenergia.pdf](http://www.desenvolvimento.sp.gov.br/noticias//files/livro_bioenergia.pdf)>.

Acesso em: 02/04/2009.

**GOVERNO CONFIRMA B4 PARA JULHO E B5 EM 2010.** Disponível em:

<<http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/governo-confirma-b4-julho-b5-2010-27-02-09.htm>>. Acesso em: 02/04/2009.

KAITA, J.; MIMURA, T.; FUKUOKA, N.; HATTORI, Y. Catalysts for transesterification. **Patente US6407269**, junho de 2002.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, v. 96 (13), p. 1425-1429, 2005.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, p. 5-7, 12, 13, 29, 31, 84, 89, 323, 2006.

KUCEK, K. T.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 385-392, 2007.

LE MONDE DIPLOMATIQUE BRASIL: CRONOLOGIA DA OPEP. Disponível em: <<http://diplo.uol.com.br/2006-05,a1304>>. Acesso em: 02/04/2009.

LEONARD, N. M.; WIELAND, L. C.; MOHAN, R. S. Applications of bismuth (III) compounds in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 58, p. 8373-8397, 2002.

LIANG, X.; GONG, G.; WU, H.; YANG, J. Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst. **Fuel**, v. 88, p. 613-616, 2009.



- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARCINIUK, L. L. **Catalisadores Heterogêneos Ácidos Inéditos para Produção de Ésteres Metílicos e Etílicos de Óleos Vegetais**. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.
- MARKOLWITZ, M., Consider Europe's Most Popular Catalyst. **Biodiesel Magazine**, v. 1, p. 20–22, 2004.
- MERCK INDEX. 11. Ed. Rahway: Merck & Co.,1989. p. 8531.
- MILINSK, M. C.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J. V.; OLIVEIRA, C. C.; SOUZA, N. E. Comparative Analysis Of Eight Esterification Methods In The Quantitative Determination Of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (Fame). **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 8, p. 1475-1483, 2008.
- MININA, A. V.; YUKHIN, Y. M.; BOKHONOV, B. B.; VORSINA, I. A.; MIKHAYLOV, Y. I.; DANILOVA, L. E. Synthesis of Bismuth (III) Stearates. **Chemistry for Sustainable Development**. v. 11, p. 371-378, 2003.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO  
2007. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: 02/04/2009.
- MITTELBAACH, M.; SILBERHOLZ, A.; KONCAR, M. Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides, Oils-Fats-Lipids. **Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research**, Hague, Holanda, Outubro, p.497–499, 1996.

MONTEIRO, R. S.; CRUZ, R. S. **Abstracts of the 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química and XXVI Congresso Latinoamericano de Química**, Salvador, Brasil, 2004.

MURASHOV, V. A.; ROZANTSEV, A. V; KLIMENKO, A. N.; ZHARINOVA, T. A. The Thermal Decomposition of Sodium Bismuthate. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 2966-2967, 1985.

NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUBEL, H.; NUNES, F. S.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 267-274, 2008.

NEGRELLO, L.; ZENTI, L. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 1, p. 15-16, 2007.

**ÓLEOS VEGETAIS E BIODIESEL NO BRASIL: USO ENERGÉTICO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEIS NO BRASIL**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em: 02/04/2009.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **BIODIESEL UMA EXPERIÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL**. IVIG/COPPE/UFRJ. Disponível em: <<http://vm-sharepoint.sestsenat.org.br:9002/Downloads/Publica%C3%A7%C3%B5es%20externas/Biodiesel/Oliveira%20e%20Costa-%20biodiesel-uma%20experiencia%20de%20desenvolvimento%20sustent%C3%A1vel.pdf>>. Acesso em: 02/04/2009.

OPEC Secretariat. **World Oil Outlook 2008**. Vienna, Austria, 2008. Disponível em:  
<<http://www.opec.org/library/World%20Oil%20Outlook/pdf/WOO2008.pdf>>.

Acesso em: 02/04/2009.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**.  
Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PETERSON, C. L.; Hustrulid, T. CARBON CYCLE FOR RAPESEED OIL  
BIODIESEL FUELS. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.;  
TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel:  
An Overview. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6B, p. 1313-  
1330, 2005.

PROGRAMA NACIONAL DE PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL. Disponível  
em: <<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>>. Acesso em: 02/04/2009.

RAMOS, L. P. **Revista Biodieselbr**, Curitiba, n. 1. 2007. p. 20. Entrevista.

RAMOS, L. P. A Evolução nas tecnologias de produção de biodiesel.  
Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/evolucao-tecnologias-producao-biodiesel-10-12-08.htm>>. Acessado em: 02/04/2009.

RAMOS, L. P. Etanólise. Disponível em:  
<<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/etanolise-19-01-09.htm>>. Acesso em:  
02/04/2009.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel:  
Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.  
**Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003. Disponível

em: <<http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio31/biodiesel.pdf>>. Acesso em: 03/04/2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. **SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL. Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1374-1380, 2007.

ROCHA, L. L. L.; GONÇALVES, J. A.; MESQUITA, C. S.; DOMINGOS, A. K.; FURTADO, N. C. C.; ANTONIOSI FILHO, N. R.; ARANDA, D. A. G. **Estudo Empírico da Hidrólise de Óleos Vegetais**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/35.pdf>>. Acesso em: 03/04/2009.

SAAD, E. B. **ETANÓLISE DO ÓLEO DE MILHO EMPREGANDO CATALISADORES ALCALINOS E ENZIMÁTICOS**. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SAAD, E. B.; DOMINGOS, A. K.; OLIVEIRA, M. A. F. C.; WILHELM, H. M.; RAMOS, L. P. **Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal**. In: Câmara, G.M. S. & Heiffig, L.S. (coord.): **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**, p.193–225, 2006.

SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E., LONGO, E.; CARDA, J. B. **Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de**

formulações de massas cerâmicas (Selection of raw materials in the development of ceramic bodies compositions). **Cerâmica**, v. 48, n. 306, p. 108-113, 2002.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal Of Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SENA Jr., F. C.; LIMA, S. M.; FERREIRA, C. V.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L. Previsão da Viscosidade do Biodiesel de Mamona e suas Misturas com Ésteres de Outras Oleaginosas Utilizando Espectroscopia no Infravermelho. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Caracterizacao/PrevisaoViscosidade13.pdf>>. Acesso em: 02/04/2009.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SHEEHAN, J.; CAMOBRECO, V.; DUFFIELD, J.; GRABOSKI, M.; SHAPOURI, H. Life Cycle Inventory Of Biodiesel And Petroleum Diesel For Use In An Urban Bus. Colorado, EUA, 1998. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>>. Acesso em: 02/04/2009.

SILER-MARINKOVI, S.; TOMASEVIC, A. Transesterification of sunflower oil *in situ*. **Short Communication**. v. 77, p.1389-1391, 1998.

SMART, L.; MOORE, E. **Solid State Chemistry – An Introduction**. Chapman and Hall, 2ed., p.126-129; 238-244, 1995.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY: REACTIONS, MECHANISMS AND STRUCTURE**. JOHN WILEY & SONS, INC. SIXTH EDITION. USA, p. 1414, 2007.

SOLDI, R. A. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES POLIMÉRICOS ÁCIDOS, A PARTIR DA RECICLAGEM QUÍMICA DE POLIESTIRENO, E AVALIAÇÃO NA SÍNTESE DE BIODIESEL EM FASE**. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SOARES, S. M.; LUNA, F. J.; Cruz, R. S. **Produção de biodiesel usando MgO modificado como catalisador**. Disponível em:  
<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/producao/catalisador30.pdf>>.

Consultado em 06 de abril de 2009.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, n. 2, p.148-159, 2006.

SUAREZ, P. **É possível utilizar qualquer óleo ou gordura para produzir Biodiesel?** Disponível em:  
<<http://www.biodieselbr.com/colunistas/suarez/possivel-utilizar-oleo-gordura-produzir-biodiesel-20-11-07.htm>>. Acesso em: 02/04/2009.

SUARES, P. **Coluna Paulo Suarez: A qualidade da matéria-prima**. Disponível em:  
<<http://www.biodieselbr.com/revista/007/coluna-paulo.htm>>. Acesso em: 02/04/2009.

- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 257, p. 213-223, 2004.
- TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.
- PRODUÇÃO EUROPÉIA DE BIODIESEL É CONFIRMADA E BRASIL FICA APENAS EM QUINTO. Disponível em: <  
<http://www.biodieselbr.com/noticias/bio/confirmada-producao-europeia-biodiesel-brasil-quinto-15-07-09.htm>>. Acesso em: 21/07/2009.
- TRUESDALE, L. K., REUMAN, M. E. Sodium bismuthate oxidation of olefins. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 45, n. 4, 726-727, 1980.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, 1097-1107, 2005.
- WYPYCH, F.; ARÍZAGA, G. G. C.; GARDOLINSKI, J. E. F. C. Intercalation and functionalization of zinc hydroxide nitrate with mono- and dicarboxylic acids. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 283, p. 130-138, 2005.
- YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON, K. Y. N. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 353, p. 203-212, 2009.
- YUKHIN, Y. M.; MIKHAYLOV, Y. I.; BOKHONOV, B. B.; VORSINA, I. A. Synthesis of Bismuth (III) Oxohydroxolaurate. **Chemistry for Sustainable Development**, v. 12, p. 403-408, 2004.

ZINTL, E.; HARDER, A.; DAUTH, B. Z. **Elektrochem**, v. 40, p. 588, 1934.

Referência fornecida banco de dados PCPDFWIN Version 2.2, June 2001,

Copyright 2001, JCPDS-ICDD, do difratômetro Shimadzu XRD-6000.